



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI – UNIVATES

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO ÁCIDO NA ETAPA DE PRÉ-
BRANQUEAMENTO EM UMA INDÚSTRIA PRODUTORA DE
CELULOSE DE EUCALIPTO**

Guilherme Valduga Zambiasi

Lajeado, novembro de 2019

Guilherme Valduga Zambiasi

**AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO ÁCIDO NA ETAPA DE PRÉ-
BRANQUEAMENTO EM UMA INDÚSTRIA PRODUTORA DE
CELULOSE DE EUCALIPTO**

Monografia apresentada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Engenharia Química, da Universidade do Vale do Taquari - Univates, como parte de exigência para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Luís Catto

Lajeado, novembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, minha família por todo o esforço realizado para que este sonho se tornasse realidade. Aos meus pais Gerci e Clávio que nunca me deixaram desistir e sempre apoiaram e me auxiliaram em minhas decisões. Ao meu irmão Rodrigo e minha cunhada Gislaine pelos conselhos e todo o suporte quando eu precisei.

Agradeço minha namorada Jeniffer por todo o apoio, motivação e paciência durante a minha caminhada. Por se manter ao meu lado neste período tão importante e atribulado.

Ao meu orientador Prof. Dr. André Luís Catto, por toda a compreensão, empenho e incentivo não só na realização deste trabalho, mas durante toda a minha graduação. Seu caráter e sua dedicação são um espelho para mim. Obrigado por tudo!

Ao corpo docente da Univates e, em especial, a Prof^a. Dr^a. Cleide Borsoi por todo o conhecimento compartilhado ao longo destes anos de convivência praticamente diária, toda a cobrança e dedicação na formação de grandes profissionais.

A empresa que abriu as portas para que eu pudesse realizar este trabalho e especialmente ao José Luiz, por todo o envolvimento na construção deste trabalho.

Aos meus amigos pelas alegrias e tristezas compartilhadas ao longo desta caminhada e a todos que de alguma forma me ajudaram a construir tudo isso!

RESUMO

O controle dos processos em uma planta industrial é fundamental para que se opere de maneira eficaz, consumindo o mínimo de matérias-primas e energia, para obter um produto de qualidade ao final da produção. A formação de produtos intermediários pode ser um problema em uma planta industrial, causando contratempos ao processo produtivo. A formação de ácidos hexenurônicos (HexAs) durante o cozimento da madeira, no processo de obtenção de celulose a partir da madeira de eucalipto, é um destes inconvenientes observados. Os ácidos hexenurônicos reagem com os agentes de branqueamento, causando seu maior consumo e aumentando significativamente os custos produtivos. Além disto, quando não removidos estes ácidos são identificados como uma das maiores causas da reversão de alvura na polpa celulósica branqueada. A remoção dos HexAs ocorre, principalmente, através de um processo de hidrólise ácida conhecido como estágio ácido, na qual os HexAs são transformados em ácidos menos reativos. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi avaliar a etapa de estágio ácido em uma indústria produtora de celulose branqueada de eucalipto. Através dos resultados observados verificou-se que o processo existente, em condições normais de operação, é responsável pela diminuição de mais de 50% do Número *Kappa*, indicando uma efetiva remoção dos HexAs. Em laboratório observaram-se as condições ótimas de operação, avaliando-se que tanto o pH quanto a temperatura e o tempo de retenção influem diretamente na eficiência do estágio ácido. Também pode-se observar que as os parâmetros ótimos de operação encontrados em laboratório se assemelham muito aos parâmetros encontrados no processo real, indicando que este já está otimizado. Outro tema abordado neste trabalho foi a influência econômica do estágio ácido, no qual percebeu-se que, se operando de otimizada, observam-se grandes benefícios financeiros, principalmente sob o espectro da redução de reagentes no processo.

Palavras-Chave: Ácido Hexenurônico. Estágio Ácido. Celulose. Branqueamento.

ABSTRACT

Process control in an industrial plant is fundamental to operate effectively, using minimum raw materials and energy, to achieve a quality product at the end of production. The formation of intermediate products can be a problem in an industrial plant, causing setbacks to the production process. The formation of hexenuronic acid (HexAs), during the pulping of wood, in the cellulose obtaining process from eucalyptus wood, is one of these drawbacks observed. Hexenuronic acids react with the bleaching agents, causing higher consumption and raising significantly the production costs. Moreover, when not removed, these acids are identified as one of the major causes of bleaching reversion in bleached pulp. The removal of HexAs occurs mainly through an acid hydrolysis process known as acid stage, where HexAs are transformed into less reactive acids. In this context, the objective of this work was to evaluate the acid stage in a bleached eucalyptus pulp producing industry. With the observed results it was verified that the existing process, under normal operating conditions, is responsible for the decrease of more than 50% of *Kappa* Number, indicating an effective removal of HexAs. In the laboratory, the optimum operating conditions were observed, evaluating that both pH, temperature and retention time directly influence the efficiency of the acid stage. It can also be observed that the optimal operating parameters found in the laboratory are very similar to the parameters found in the actual process, indicating that it is already optimized. Another theme approached in this work was the economic influence of the acid stage, in which it was noticed that, if operating optimally, there are great financial benefits, especially under the spectrum of reduction of reagents in the process.

Keywords: Hexenuronic acid. Acid stage. Cellulose. Bleaching.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação da estrutura polimérica da celulose.....	19
Figura 2 – Descascadores de toras utilizados industrialmente na produção de celulose.....	23
Figura 3 – Picador de disco utilizado para a obtenção de cavacos de madeira.....	24
Figura 4 – Fluxograma das etapas de funcionamento de um digestor batelada.....	25
Figura 5 – Funcionamento de um digestor contínuo utilizado na indústria de celulose em processo <i>Kraft</i>	26
Figura 6 – Processos de extração e deslocamento na lavagem da polpa celulósica...	28
Figura 7 – Depurador tipicamente utilizado na produção de celulose e seu princípio de operação.....	29
Figura 8 – Sistema de deslignificação com oxigênio em processo pré-branqueamento	30
Figura 9 – Algumas reações entre o oxigênio e estruturas fenólicas da lignina.....	31
Figura 10 – Reações entre o cloro e a os compostos da lignina no branqueamento da celulose.....	32
Figura 11 – Reação de oxidação envolvendo o dióxido de cloro no branqueamento da celulose.....	33
Figura 12 – Reação de modificação do ácido 4-O-metilglucorônico.....	37

Figura 13 – Mecanismo de degradação do ácido hexenurônico por hidrólise ácida....	39
Figura 14 – Fluxograma da planta industrial de celulose e suas características.....	41
Figura 15 – Metodologia utilizada para avaliar o estágio ácido da empresa, avaliando condições ótimas de operação e consequências econômicas do processo.....	42
Figura 16 – Tela do software de controle de processos da empresa para o acompanhamento do estágio ácido.....	43
Figura 17 – Local de coleta das amostras utilizadas nas simulações de processo realizadas.....	44
Figura 18 – Sistema de simulação do estágio ácido utilizado em laboratório para os experimentos realizados.....	45
Figura 19 – Valores médios de pH utilizado no estágio ácido, em condições normais de operação, no período de 01/09/19 à 27/10/19.....	48
Figura 20 – Valores médios de temperatura utilizada no estágio ácido, em condições normais de operação, no período de 01/09/19 à 27/10/19.....	49
Figura 21 – Valores médios de <i>Kappa</i> antes e após o estágio ácido realizado em condições normais de operação na empresa no período de 01/09/19 à 27/10/19.....	51
Figura 22 – Representação gráfica das reduções no valor de <i>Kappa</i> no estágio ácido com diferentes valores de pH, em tempo e temperatura constantes (145 min. e 92 °C).....	53
Figura 23 – Representação da remoção dos HexAs no estágio ácido obtida com diferentes valores de pH, em tempo e temperatura constantes (145 min. e 92 °C).....	53
Figura 24 – Representação gráfica dos valores de <i>Kappa</i> obtidos no estágio ácido com pH constante (3,5), em tempo e temperatura variáveis.....	56
Figura 25 – Representação gráfica da quantidade de HexAs restante na polpa após o estágio ácido com pH constante (3,5), em tempo e temperatura variáveis.....	56

LISTA DE QUADROS E TABELAS

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Sumário dos diferentes processos de polpação da madeira para obtenção de celulose.....	21
---------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da madeira de <i>angiospermas</i> e <i>gimnospermas</i>	18
Tabela 2 – Condições normalmente utilizadas em vários estágios de branqueamento	34
Tabela 3 – Valor médio dos reagentes despendidos pela empresa no período em estudo.....	47
Tabela 4 – Variáveis operacionais observadas no estágio ácido, em condições normais de operação, entre os dias 01/09/19 e 27/10/19.....	50

Tabela 5 – Efeito da variação de pH e temperatura em simulação de estágio ácido de trabalho da literatura.....	54
Tabela 6 – Produção total de polpa branqueada na linha G1 e consumo total de ácido sulfúrico (estágio ácido) e dióxido de cloro (estágio D0) entre os meses de junho e outubro de 2019.....	59
Tabela 7 – Redução de custos teórica gerada pelo estágio ácido atualmente empregado na empresa no período de junho a outubro de 2019.....	60

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

β	Beta
μm	Micrômetros
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ECF	<i>Elementar Chlorine Free</i>
g	Gramas
g. a. s.	Gramas absolutamente secas
GP	Graus de polimerização
h	Horas
HexAs	Grupos de ácido hexenurônico
Ibá	Indústria Brasileira de Árvores
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
L	Litros
M	Mols por litro
m^3	Metros cúbicos
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
nm	Nanômetros
pH	Potencial Hidrogeniônico
R\$	Reais brasileiros

TAPPI	<i>Technical Association of Pulp and Paper Industry</i>
TCF	<i>Total Chlorine Free</i>
tSA	Toneladas secas ao ar
ton	Toneladas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Justificativa.....	15
1.2 Objetivo geral.....	15
1.2.1 Objetivos específicos.....	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1 Celulose: obtenção e características.....	17
2.2 Processo <i>Kraft</i>	20
2.2.1 Preparação da madeira.....	22
2.2.2 Cozimento da madeira.....	24
2.2.3 Lavagem e depuração da polpa.....	27
2.2.4 Branqueamento da polpa marrom.....	29
2.2.4.1 Deslignificação com oxigênio.....	30
2.2.4.2 Estágios de branqueamento.....	31
2.3 Número <i>Kappa</i>	35
2.4 Ácido Hexenurônico.....	36
2.4.1 Estágio ácido.....	38
3 METODOLOGIA.....	41
3.1 Avaliação do processo atual.....	42
3.2 Avaliação laboratorial do processo.....	44
3.3 Avaliação econômica do processo.....	47

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Avaliação do processo atual.....	48
4.2 Avaliação do estágio ótimo de processamento em laboratório.....	52
4.3 Avaliação econômica do processo.....	59
5 CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

Os processos industriais podem ser caracterizados como o conjunto de operações realizadas com o objetivo de transformar determinada matéria-prima no produto desejado, de maneira econômica e em grande escala. Nas operações envolvidas em cada processo pode ser verificada a presença de reações químicas, atuação de forças mecânicas, trocas de calor e transferência de massa (TOLENTINO, 2015).

Com a evolução do conhecimento científico é imprescindível avaliar as transformações que ocorrem em um processo. O estudo das operações que envolvem um processo industrial permite sua viabilidade econômica, ampliando lucros e diminuindo custos de produção (MATOS, 2015).

Cabe ao engenheiro químico projetar, operar e analisar processos. O projeto é a montagem de um processo que ainda será construído, estudando todas as unidades (reatores, separadores, trocadores de calor, bombas...) que serão empregadas e suas variáveis. A operação é o controle de cada unidade do processo e suas variáveis, para que o produto ou objetivo final seja atendido. A análise do processo visa diminuir custos de operação, reduzindo o consumo de matéria-prima e energia, garantindo que o processo esteja funcionando em seu máximo rendimento (FELDER; ROSSEAU; BULLARD, 2016).

Desta forma pode-se afirmar que o profissional atuante na área de engenharia química é capaz de desempenhar atividades analíticas nos mais variados processos industriais, uma vez que este possui em seu embasamento acadêmico estudos sobre

as operações de cada processo, o controle de processos e práticas acerca do projeto de processos (TOLENTINO, 2015).

A indústria transforma sua matéria-prima em produto através de uma série de operações distribuídas em um processo industrial. Cada operação tem seu objetivo específico para que ao final do processo o resultado seja um produto de qualidade, produzido com o menor custo energético e de insumos, e no menor tempo possível. Um processo industrial deve passar por análises constantes, que visam garantir seu pleno funcionamento, avaliando o desempenho e citando possíveis correções ou modificações a serem feitas. Para que uma modificação seja empregada no processo ela deve passar por testes em escala piloto, que visam garantir sua efetividade e aplicabilidade (FELDER; ROSSEAU; BULLARD, 2016).

A celulose, importante matéria-prima global, com uma vasta gama de aplicações, passa por diversos processos antes de estar pronta para comercialização. Fazem parte do dia-a-dia em uma indústria produtora de celulose processos envolvendo operações unitárias e uma ampla quantidade de reagentes. Do corte da madeira até a comercialização de celulose branqueada o produto passa por processos como a picagem da madeira, cozimento com reagente alcalino, lavagem e depuração, deslignificação com oxigênio, estágio ácido, estágios de branqueamento, secagem e enfardamento (BAJPAI, 2018).

Na indústria produtora de celulose, assim como em diversas áreas produtivas, a otimização e controle dos processos industriais é uma ferramenta fundamental para a sustentabilidade e viabilidade operacional. Monitorar e aprimorar cada etapa produtiva é imprescindível para obter êxito no mercado global, diminuindo os custos produtivos, aumentando a efetividade da produção e, com isso, produzindo um produto com qualidade e valor competitivos.

Desta maneira, uma das operações do processo industrial de uma empresa produtora de celulose branqueada de eucalipto, situada na região metropolitana de Porto Alegre, será avaliada neste trabalho. O estágio ácido de pré-branqueamento utilizado na empresa visa degradar o ácido hexenurônico presente na polpa através da etapa de hidrólise ácida, de maneira que este não consuma o dióxido de cloro, com maior valor agregado, posteriormente. Este estágio ocorre em uma determinada temperatura, controlada por vapor d'água, e sob uma condição ácida utilizando ácido

sulfúrico. Desta forma o custo deste estágio está intimamente ligado à temperatura adotada na operação (consumo de vapor d'água) e ao pH em que este estágio atua (consumo de ácido sulfúrico).

Assim, neste sentido, o intuito deste trabalho foi analisar a etapa de estágio ácido em uma indústria produtora de celulose branqueada de eucalipto do Rio Grande do Sul, observando sua eficiência nas condições atuais de trabalho, avaliando experimentalmente as condições ideais de operação e sua viabilidade econômica.

1.1 Justificativa

A grade curricular presente na formação acadêmica de um engenheiro químico lhe dá base para ser o agente transformador na indústria, criando meios de aperfeiçoar e otimizar os processos industriais. O trabalho de conclusão de curso proporciona a aplicação dos conhecimentos obtidos na graduação de maneira prática. A investigação proposta pelo trabalho de conclusão de curso permite ao estudante desenvolver suas habilidades, gerando um ambiente de busca pela otimização de resultados.

Desta forma, este trabalho justifica-se pelo estudo e avaliação de um processo dentro da indústria produtora de celulose branqueada de eucalipto, buscando avaliar a otimização na etapa de branqueamento de celulose. Para isso serão estudadas as condições atuais de processo no estágio ácido pré-branqueamento e seu impacto econômico causado na produção, analisando as condições ótimas de operação do processo e comparando-as com as utilizadas pelo processo existente. Assim torna-se fundamental o conhecimento acerca do controle dos processos químicos, bem como sobre as operações que o integram, oportunizando a relação entre a teoria vista na graduação e a prática aplicada na indústria.

1.2 Objetivo geral

O objetivo principal do trabalho é avaliar a eficiência do estágio ácido de pré-branqueamento em uma indústria de celulose branqueada de eucalipto, observando se este processo está operando em condições de trabalho otimizadas.

1.2.1 Objetivos específicos

Os seguintes objetivos específicos foram definidos para atingir o objetivo geral deste trabalho:

- Analisar o atual funcionamento do estágio ácido através de dados fornecidos pelo banco de dados da empresa, avaliando a eficiência do processo existente.
- Realizar a simulação do estágio ácido em laboratório, analisando as condições ótimas de operação para aplicação industrial.
- Avaliar economicamente a etapa de estágio ácido da indústria, indicando os benefícios e suas implicações no processo de produção de celulose.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Celulose: obtenção e características

A celulose apresenta-se como a principal matéria-prima para a fabricação de papel e é uma grande protagonista na balança comercial brasileira. De acordo com a Indústria Brasileira de Árvores - Ibá (2018) o Brasil produziu em 2017 cerca de 19,5 milhões de toneladas de fibra celulósica, números que o colocaram como segundo maior produtor do mundo. Cerca de 35% da floresta plantada brasileira, tanto de *angiospermas* quanto de *gimnospermas*, é utilizada para a obtenção de pasta celulósica.

As *angiospermas*, também conhecidas como folhosas, são o grupo mais diversificado de plantas, possuindo cerca de 300 mil diferentes espécies registradas, espalhadas por todo o globo. A principal característica das folhosas é a presença de um fruto ou flor envolvendo as sementes. A estrutura das *angiospermas* é variada, apresentando diversos tipos de raízes, folhas e caule. Sua reprodução ocorre por polinização (CREPET, 2013).

As *gimnospermas*, em especial as coníferas, são definidas por Arnold, Clapham e Abrahamsson (2019) como um importante grupo de plantas, encontrado em todas as zonas climáticas do mundo, em especial nas florestas boreais do hemisfério norte. Suas sementes não possuem nenhum tipo de proteção adicional e sua reprodução também ocorre por polinização.

A madeira é o componente estrutural da planta, caracterizada por Mabee, Cabral e Roy (2016) como uma matriz complexa de três polímeros principais: celulose,

lignina e hemicelulose, além de elementos minoritários. A proporção entre os componentes da madeira depende principalmente da espécie analisada. De maneira geral as angiospermas possuem um teor de celulose maior do que o observado nas gimnospermas. No entanto a proporção das composições varia de acordo com uma série de questões, como a idade da planta, o local em que está plantada e o tipo de cultivo que foi realizado. Na Tabela 1 observa-se uma comparação geral entre as composições observadas nas angiospermas e nas gimnospermas.

Tabela 1 - Composição da madeira de *angiospermas* e *gimnospermas*

Componentes	<i>Angiospermas</i>	<i>Gimnospermas</i>
Celulose (%)	43 – 67	40 – 44
Hemicelulose (%)	17 – 25	25 – 29
Lignina (%)	16 – 36	25 – 32
Outros (%)	2 – 8	1 – 5

Fonte: Adaptado de Heinze, El Seoud e Koschella (2018).

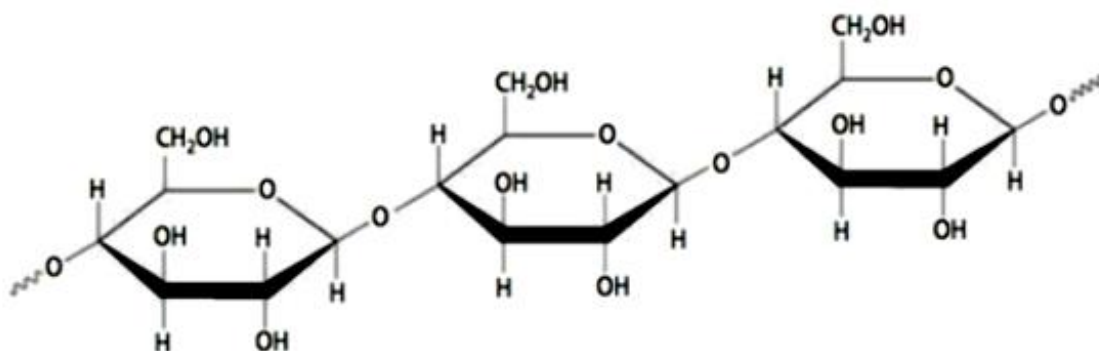
A celulose extraída das árvores folhosas apresenta um comprimento de fibra aproximado entre 0,8 e 1,5 milímetros, enquanto as coníferas fornecem fibras com comprimentos que variam de 3 a 5 milímetros. Uma fibra de menores dimensões faz com que o papel proveniente da celulose das árvores folhosas, como a fibra de eucalipto, seja mais denso, opaco, uniforme e suave, caracterizando papéis de impressão e escrita. Já fibras mais longas, como a de pinus, conferem ao papel maior resistência mecânica, sendo utilizadas majoritariamente como papéis de embalagem (DILLEN; DILLÉN; HAMZA, 2016; GAUTO; ROSA, 2013).

O eucalipto, *angiosperma* de origem australiana, é dividido em uma variedade de aproximadamente 700 espécies, que se caracterizam por sua variedade química e física. Suas aplicações são diversificadas, tendo sido introduzido no Brasil inicialmente para a obtenção de lenha e fabricação de postes e dormentes de estradas de ferro na década de 10, passando por um grande período de estudos de adaptação e melhoramento genético. Somente a partir da década de 50 passou a ser utilizado na indústria de papel e celulose, sua maior demanda de mercado desde então (FERREIRA, 2016).

Pinus é um gênero de *gimnospermas* nativo, em sua maioria, do hemisfério norte. Este grupo engloba cerca de 100 espécies caracterizadas por uma madeira clara, produção de resina e rusticidade. Os primeiros exemplares foram introduzidos no Brasil para ornamentação. Apenas a partir dos anos 60 passou a ser explorada para outros fins, tendo papel significativo nas indústrias de madeira, de serrados e laminados, de chapas, de resina e de celulose e papel (AGUIAR; SOUSA; SHIMIZU, 2014).

A celulose, vista como principal componente da madeira, é um polímero linear de β -D-glucose, formada por ligações beta-1,4-glicosídicas, que possui alto peso molecular, é insolúvel em água e tem coloração esbranquiçada ou transparente. É o componente estrutural da madeira. Sua estrutura polimérica, linear e regular, lhe dá a capacidade de formar complexos cristalinos e fortemente unidos através de ligações de hidrogênio (GAUTO; ROSA, 2013; MABEE; CABRAL; ROY, 2016). A Figura 1 apresenta a estrutura da celulose.

Figura 1 – Representação da estrutura polimérica da celulose



Fonte: Gauto e Rosa (2013).

A hemicelulose, assim como a celulose, é um polímero composto de carboidratos, porém, diferentemente desta, não apresenta uma estrutura linear. Seu grau de polimerização (GP), ou seja, a quantidade de monômeros repetidos por cadeia polimérica, também é menor do que o da celulose, enquanto a celulose possui um GP de 9 a 15 mil monômeros por cadeia polimérica, a hemicelulose apresenta cadeias menores que a de açúcares residuais, com valores de GP inferiores a 200

monômeros. A hemicelulose é composta por açúcares de 5 ou 6 carbonos principais, como a xilose, a glucose e a galactose e faz parte, junto com a celulose, da construção da estrutura da madeira (MABEE; CABRAL; ROY, 2016; DONALDSON; NANAYAKKARA; HARRINGTON, 2017).

Lignina é a denominação utilizada para caracterizar um polímero heterogêneo, de estrutura complexa, parcialmente ramificada, gerado a partir de monômeros dos álcoois cumarílico, sinapílico, coniferílico, entre outros. É difícil determinar o grau de polimerização da lignina, uma vez que ela atua como uma espécie de cola na estrutura lignocelulósica. A lignina fornece para a planta força de compressão, facilita o transporte de água na estrutura e protege de ataques de microrganismos. É um composto hidrofílico, que protege a celulose e a hemicelulose da umidade, evitando que o contato com a água as enfraqueça (MABEE; CABRAL; ROY, 2016; DONALDSON; NANAYAKKARA; HARRINGTON, 2017).

A madeira é composta ainda por outros componentes minoritários. Estes componentes diversos, orgânicos e inorgânicos, são classificados por Gauto e Rosa (2013) em duas classes, extrativos e não extrativos. Os extrativos são substâncias extraídas com água, solventes neutros e volatilização. Entre os não extrativos estão substâncias pécicas, proteínas e compostos inorgânicos, não extraíveis de forma simples como os extrativos. Correia (2016) indica que altos teores de extrativos diminuem os rendimentos da polpação, pois reagem com o licor de cozimento e impermeabilizam as fibras. Além disso certos extrativos tornam a polpa escura e dificultam o branqueamento.

2.2 Processo Kraft

Existem vários processos para realizar a separação dos componentes da madeira. Bajpai (2018) divide-os em categorias: química, semiquímica, químico-mecânica e mecânica. Cada processo é realizado com uma gama de procedimentos distintos que resultam em polpas com aplicabilidades distintas, indo desde a fabricação de papel de embalagem até papel branco para escrita e impressão, como pode ser visto no Quadro 1.

Quadro 1 – Sumário dos diferentes processos de polpação da madeira para obtenção de celulose

Processo	Características Químicas	Espécies de árvores	Propriedades da polpa	Utilização da polpa
Mecânico	Nenhum; pedras de moinho para troncos e refinadores de disco para cavacos.	<i>Angiospermas</i> como o álamo ou <i>Gimnospermas</i> de cor clara como abetos.	Alta opacidade, maciez e volume; baixa resistência e baixo brilho.	Papel de jornal, revistas e livros.
Químico-mecânico	Ação moderada de NaOH ou NaHSO ₃ .		Resistência moderada.	
Processo <i>Kraft</i> (pH 13 – 14)	NaOH + Na ₂ S; alta recuperação de produtos químicos e odor de enxofre	Todas as espécies.	Alta resistência; polpa marrom se não for branqueada.	Sacos, papéis de embrulho, papelão e papéis brancos
Sulfito, ácido, bissulfito (pH 1,5 – 5)	H ₂ SO ₃ + HSO ₃ ⁻ com base de Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ ou NH ₄ ⁺	<i>Angiospermas</i> como álamo e bétula; <i>gimnospermas</i> não resinosas.	Polpa marrom clara facilmente branqueável; rendimento maior em relação ao processo <i>Kraft</i> , porém menor resistência.	Papel fino, papel <i>tissue</i> , reforço em papel de jornal
	Base de Mg ²⁺ .	Praticamente todas as espécies, preferencialmente abetos	O mesmo que acima, porém cor mais clara e ligeiramente mais forte	Papel de jornal, papel fino...
Sulfito neutro semiquímico (pH 7 -10)	Na ₂ SO ₃ + Na ₂ CO ₃ ; 50% dos químicos recuperados na forma de Na ₂ SO ₄ ;	<i>Angiospermas</i> (preferível): álamo, carvalho, amieiro; <i>Gimnospermas</i> : serragem de abeto.	Boa rigidez e moldabilidade.	Papel de média corrugação.

Fonte: Adaptado de Bajpai (2018).

A polpa obtida através do processo *Kraft* apresenta-se como a mais utilizada na indústria de papel. O processo *Kraft*, que tem a origem de seu nome na palavra “força” em alemão, destaca-se por ser aplicável a praticamente todos os tipos de madeira, resultando em uma polpa forte e versátil. Uma das grandes vantagens observadas no processo *Kraft* é aplicabilidade de um processo de recuperação dos produtos químicos utilizados, gerando economia e minimizando os impactos ambientais que esta operação poderia causar (ALVES et al., 2015; BAJPAI, 2018).

O método de operação do processo *Kraft* é resumido por Correia (2016) como a atuação de uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, conhecida como licor branco, sobre a madeira na forma de cavacos, como forma de dissolver a lignina e liberar as fibras. Em geral o processo *Kraft* utilizado nas grandes indústrias para a obtenção de celulose branqueada é composto por 5 operações principais: preparação da madeira, cozimento, depuração e lavagem, branqueamento e secagem.

2.2.1 Preparação da madeira

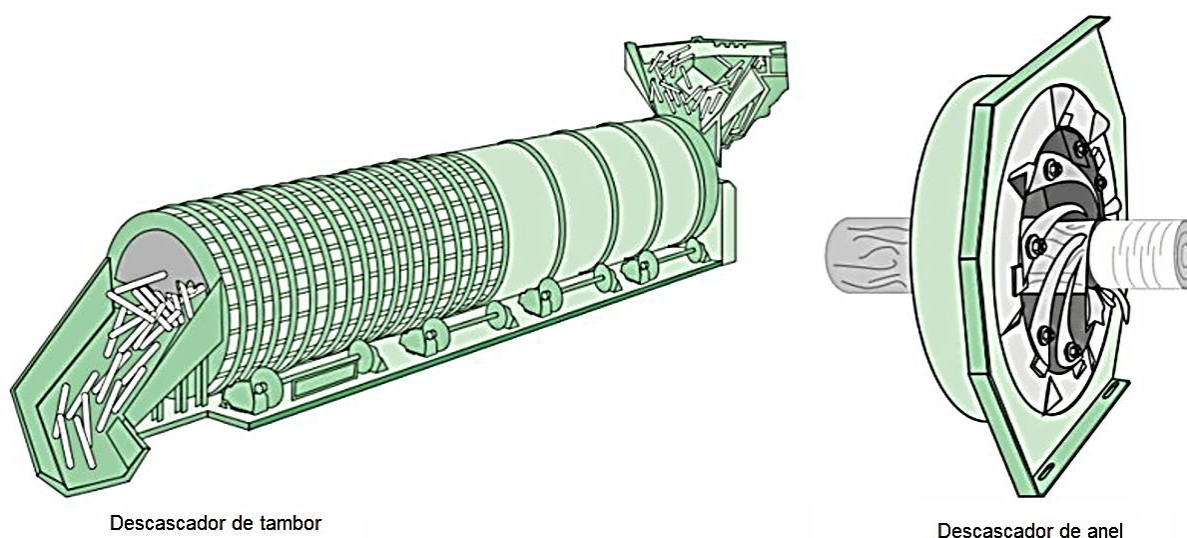
A preparação da madeira inicia com o descasque das toras. A casca deve ser retirada pois contém poucas fibras, o que resultaria em um consumo maior de reagentes, ocupação de espaço nos digestores e dificuldades para realizar a lavagem e depuração da polpa. Estes fatores contribuiriam para uma baixa na produtividade e alterações nas propriedades e aspecto visual do produto (GAUTO; ROSA, 2013).

Santos e Hart (2016) verificaram a influência da contaminação por cascas na polpação de madeira de *angiospermas* mistas. Neste estudo puderam constatar uma considerável queda de rendimento no cozimento, com um aumento significativo de resíduos na polpa após o cozimento. Observaram ainda um alto consumo de licor branco, que acabava reagindo prioritariamente com a casca em relação a madeira sem casca.

A casca geralmente é retirada na própria floresta, no momento da extração da madeira, por um equipamento denominado *Harvester*, que ao cortar a madeira já a descasca, depositando os resíduos no solo para a formação de húmus (fertilizante). A casca também pode ser retirada na indústria, onde é queimada em fornalhas apropriadas para a geração de vapor, que é convertido em energia elétrica. Este

processo é realizado em descascadores de tambor ou de anel, como os da Figura 2, empregando meios físicos para a remoção da casca (GAUTO; ROSA, 2013).

Figura 2 – Descascadores de toras utilizados industrialmente na produção de celulose



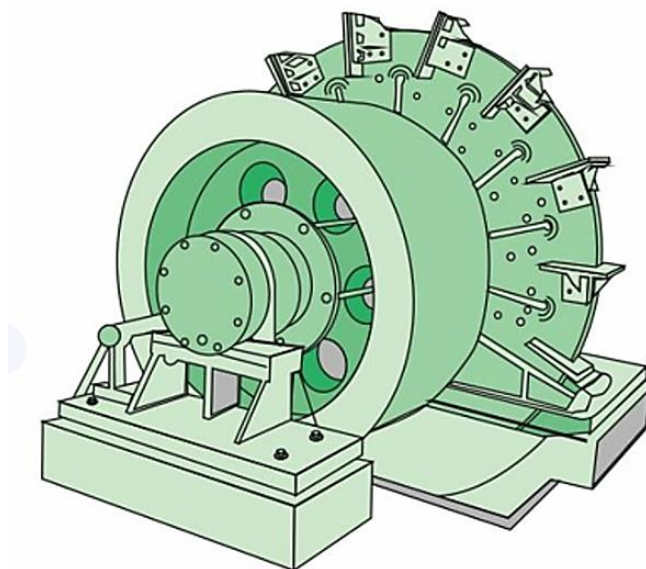
Fonte: Gauto e Rosa (2013).

A madeira descascada passa então por um processo de lavagem, altamente importante para a remoção de impurezas que podem danificar os equipamentos subsequentes e/ou alterar o rendimento do processo. A madeira é reduzida a fragmentos de 20 a 30 mm de comprimento, chamados de cavacos. Os cavacos aumentam a superfície de contato da madeira, possibilitando a transferência de calor e massa e a atuação dos reagentes em toda a matéria-prima (BAJPAI, 2018).

O equipamento utilizado para reduzir a madeira a cavacos é conhecido como picador. Este tipo de equipamento possui muitas variáveis, sendo a mais conhecida o picador de disco. O picador de disco é formado por uma série de lâminas montadas de forma radial ao longo da superfície do picador. A madeira alimenta um lado do equipamento, entrando em contato com as lâminas rotativas até sair do outro lado, na forma de cavacos. O cavaco tem de ser pequeno o suficiente para que ocorra um cozimento homogêneo, mas grande o suficiente para permitir a circulação do licor de cozimento por entre os cavacos. Desta forma são utilizadas uma série de peneiras rotativas, que selecionam os cavacos em dimensões ótimas, separando-os dos que

possam causar problemas para o restante do processo (BAJPAI, 2018). Na Figura 3 pode ser observado um picador de disco.

Figura 3 – Picador de disco utilizado para a obtenção de cavacos de madeira



Picador de disco

Fonte: Gauto e Rosa (2013).

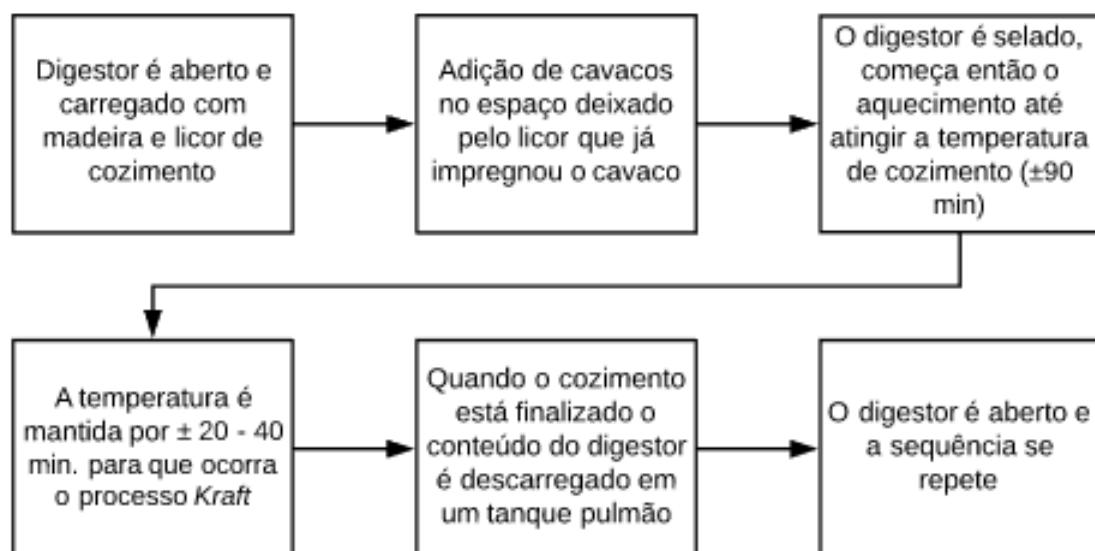
2.2.2 Cozimento da madeira

O cozimento, também chamado de polpação, consiste na interação entre reagentes (licor branco) e a madeira. No processo *Kraft* o licor branco é formado por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Estes reagentes entram na madeira por penetração e difusão, interagindo com os diversos componentes presentes. A principal reação buscada no cozimento é a deslignificação, em que o licor branco atua quebrando as ligações das macromoléculas de lignina. Neste processo as ligações carbono-hidrogênio são hidrolisadas, formando fragmentos solúveis de lignina que serão removidos posteriormente em processos de separação (CORREIA, 2016).

O digestor é o vaso de pressão utilizado para transformar os cavacos em polpa. Os digestores podem operar em batelada ou em modo contínuo. Digestores contínuos oferecem maior rendimento e menor gasto de energia, enquanto os digestores batelada são mais flexíveis quanto ao produto que se deseja obter. Digestores

batelada apresentam grandes dimensões, com volumes entre 70 e 350 m³, que são preenchidos com licor de cozimento e cavacos de madeira. Uma indústria de celulose que opera em batelada geralmente possui vários digestores, para que o processo funcione de modo praticamente contínuo e não ocorram paradas por quebra ou manutenção do equipamento (YOUNG; TILLMAN; KUNDROT, 2003; BAJPAI, 2018). As etapas do funcionamento de um digestor em batelada estão descritas no fluxograma da Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma das etapas de funcionamento de um digestor batelada

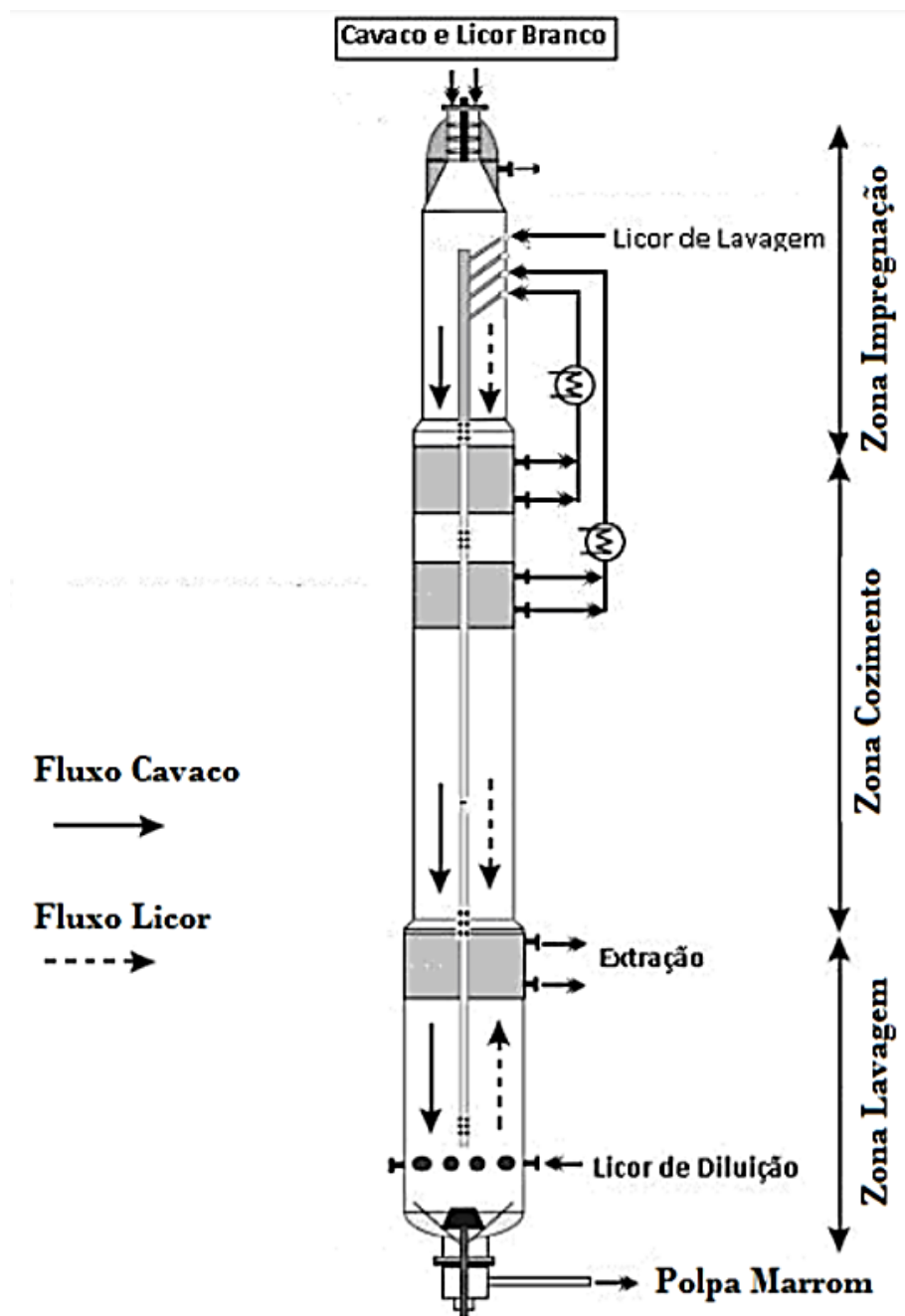


Fonte: Adaptado de Bajpai (2018)

O digestor contínuo é um reator tubular em que ocorre a deslignificação da madeira. Os cavacos são alimentados por um vaso vertical contínuo pressurizado, e se movem em fluxo descendente, chegando ao fundo em forma de polpa. Geralmente o digestor contínuo é separado em três regiões: zona de impregnação, em que o cavaco fica retido até que o licor branco penetre e se difunda, em um tempo aproximado de 45 a 60 minutos e temperaturas de 100 a 125 °C; zona de cozimento, com temperaturas entre 150 e 160 °C, onde o licor circula por entre os cavacos e o processo de deslignificação se intensifica, no qual o tempo de retenção varia de acordo com a quantidade e a qualidade de polpa que se deseja; por último a zona de lavagem, em que se interrompem as reações entre o cavaco e o licor, onde um licor

de diluição resfria a polpa, separando-a do licor de cozimento e possibilitando a descarga em pressão atmosférica, com temperaturas entre 90 e 95 °C (CORREIA, 2016). O funcionamento de um digestor contínuo pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Funcionamento de um digestor contínuo utilizado na indústria de celulose em processo *Kraft*



Fonte: Correia (2016).

O produto de saída do digestor é uma fibra com baixos teores de lignina e produtos minoritários, além de uma solução, conhecida como licor negro, que engloba os reagentes residuais e os componentes extraídos no cozimento. Para a desassociação entre a fibra celulósica deslignificada e o licor negro são realizados processos de lavagem e depuração (HINTZ; LAWAL, 2018).

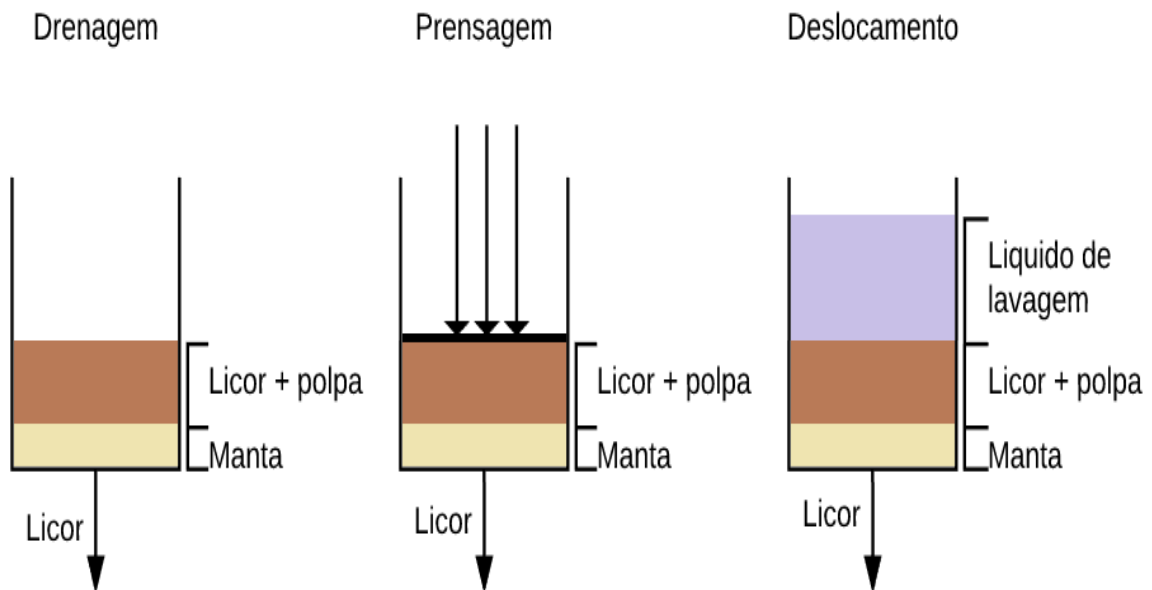
2.2.3 Lavagem e depuração da polpa

A lavagem do produto do cozimento é utilizada para resgatar a matéria orgânica residual, separando-a da fibra, e possibilitando sua posterior utilização. A depuração tem como objetivo remover os cavacos não cozidos e os feixes de polpa aglomerados e cozidos parcialmente (*shives*), impedindo que estes contaminem a polpa branqueada (CORREIA, 2016).

A lavagem da polpa marrom é definida por Polowski (2012) como a operação em que uma solução heterogênea, formada por polpa celulósica (fração sólida) e licor negro (fração líquida) é separada. Este processo consiste em deixar a polpa com condições adequadas de materiais contaminantes, além de recuperar materiais com alto valor agregado e grande potencial de contaminação presentes no licor negro.

O processo de lavagem consiste em operações de diluição, extração e deslocamento. Na diluição a polpa contendo o licor original é diluída com o líquido de lavagem (água quente, vapor condensado, licor fraco), de onde se obtém uma solução fluidizada. A extração se dá pela disposição da solução fluidizada (polpa e líquido de lavagem) sobre um meio filtrante (superfície perfurada ou tela), onde ocorre a formação de uma manta de celulose, que é engrossada por drenagem, em que o fluido passa por entre a manta e ocorre o depósito dos resíduos, ou prensagem, onde uma força mecânica é empregada sobre a diluição, ampliando seu poder de passagem por entre a manta. A lavagem por deslocamento utiliza água de lavagem, distribuída de forma homogênea sobre a manta de celulose, que passa por entre a manta deslocando o licor livre presente. Os processos de extração e deslocamento na lavagem estão representados na Figura 6, considerando-se que a fração “licor + polpa” corresponde a polpa diluída previamente (POLOWSKI, 2012).

Figura 6 - Processos de extração e deslocamento na lavagem da polpa celulósica

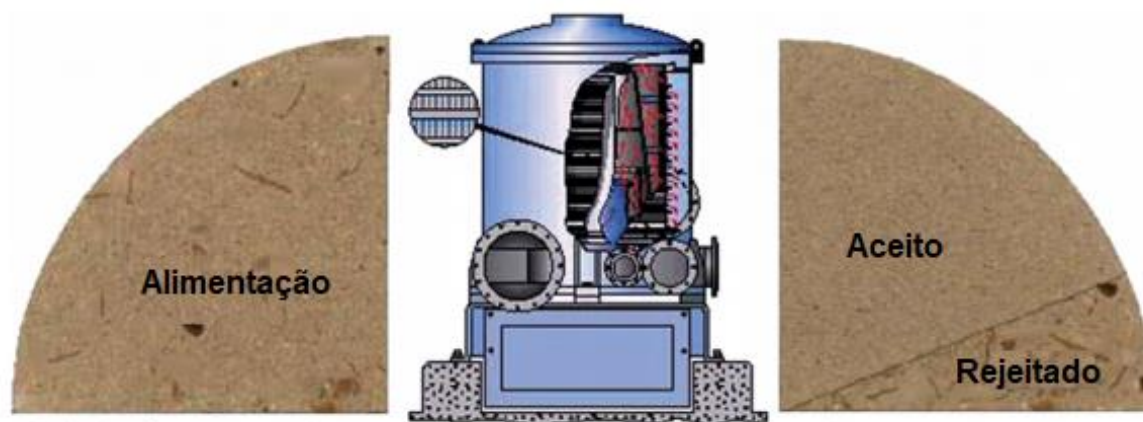


Fonte: Adaptado de Polowski (2012).

Um único estágio de lavagem não é o suficiente para a remoção das impurezas, desta forma utilizam-se séries com vários lavadores, ou então, um lavador com vários estágios. O número de lavadores ou estágios requeridos depende da limpeza da madeira inicial, do tipo de madeira utilizado, do equipamento utilizado e da quantidade de licor de cozimento utilizado. Plantas modernas são dotadas de lavadores de múltiplos estágios, que funcionam com o princípio de entrada de líquido de lavagem em esquema contracorrente em relação a polpa (BAJPAI, 2018).

A depuração é um processo mecânico realizado para, idealmente, remover todo o material indesejado do processo. Esta etapa pode ser dividida quanto à sua seletividade como depuração grossa e depuração fina. A depuração grossa visa separar os nós e materiais mais pesados (pedras e metais). A depuração fina é utilizada para remoção de palitos de madeira (*shives*), partículas de casca e alguns resquícios de materiais como areia. Existem muitos tipos de depuradores, que consistem na utilização de vibração, agitação, forças gravitacionais e centrípetas para a remoção das impurezas. A maioria dos depuradores é pressurizado e possui um sistema de lavagem contínuo (BAJPAI, 2018). A Figura 7 ilustra um depurador tipicamente utilizado na indústria de celulose e o seu princípio de operação.

Figura 7 – Depurador tipicamente utilizado na produção de celulose e seu princípio de operação



Fonte: Adaptado de Bajpai (2018).

2.2.4 Branqueamento da polpa marrom

A polpa obtida no processo *Kraft* detém entre 2 e 5% de sua massa formada por impurezas, apresentando uma coloração marrom escura. Para a obtenção de uma polpa branca estes resíduos são removidos em múltiplos estágios, que utilizam diferentes reagentes (HINTZ; LAWAL, 2018).

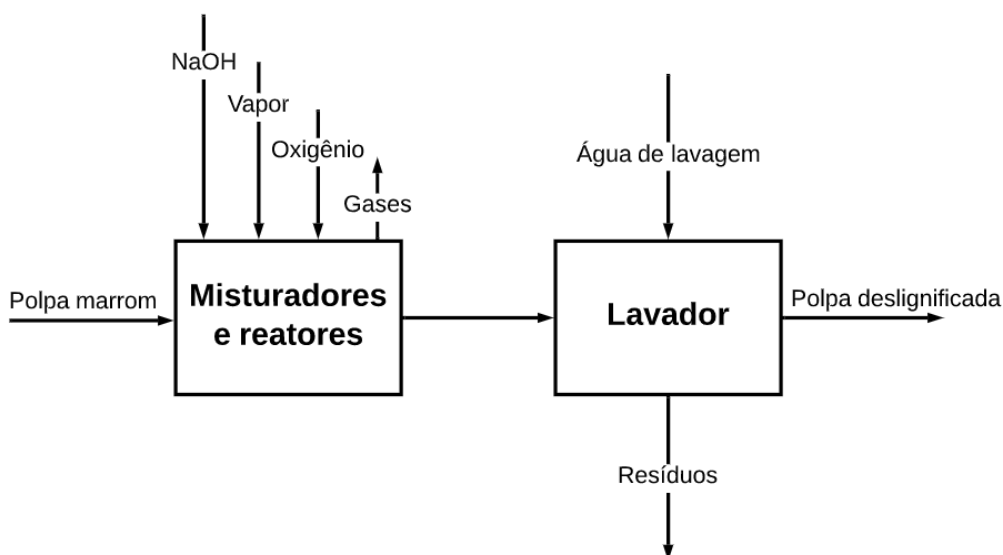
Branquear, de acordo com Klock, Andrade e Hernandez (2013) consiste em retirar os compostos cromóforos não-celulósicos, ou transformá-los em outros que refletem a luz. Oliveira (2014) caracteriza os grupos cromóforos como elementos residuais presentes na polpa que absorvem luz, conferindo cor ao produto.

Basicamente existem dois métodos de branqueamento, com deslignificação e sem deslignificação. O método sem deslignificação é utilizado para obter polpas com um teor relativo de alvura (capacidade de refletir a luz), em torno de 70%, utilizando-se apenas agentes seletivos de branqueamento, como o peróxido de hidrogênio, que transformam os cromóforos sem alterar a lignina, geralmente sendo usado em polpas de polpação mecânica. O branqueamento com deslignificação permite obter uma polpa com altos níveis de alvura, onde elimina-se quase totalmente a lignina e os compostos cromóforos, sendo amplamente utilizada em polpas de processos químicos, que possuem um nível de lignina baixo após a lavagem (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

2.2.4.1 Deslignificação com oxigênio

A deslignificação de pré-branqueamento geralmente é realizada com oxigênio. Nesta etapa é removida cerca de 50% da lignina residual pois, deslignificações maiores podem levar a uma degradação das fibras celulósicas. A polpa proveniente da lavagem e depuração passa por um misturador de vapor e então para um tanque de alimentação. No tanque de alimentação são misturados hidróxido de sódio ou licor branco oxidado a polpa, e esta passa então por um ou mais misturadores de alto cisalhamento em que o oxigênio é adicionado. Os misturadores dispersam o oxigênio pela polpa, que é encaminhada a um reator pressurizado. Após um tempo de retenção de aproximadamente uma hora a polpa é enviada para um separador de gás, onde oxigênio residual e produtos gasosos são removidos. Ao passar pelo separador a polpa entra em um lavador de dois estágios, que elimina a lignina e outros materiais dissolvidos (BAJPAI, 2012). A Figura 8 apresenta uma esquematização do sistema de deslignificação com oxigênio.

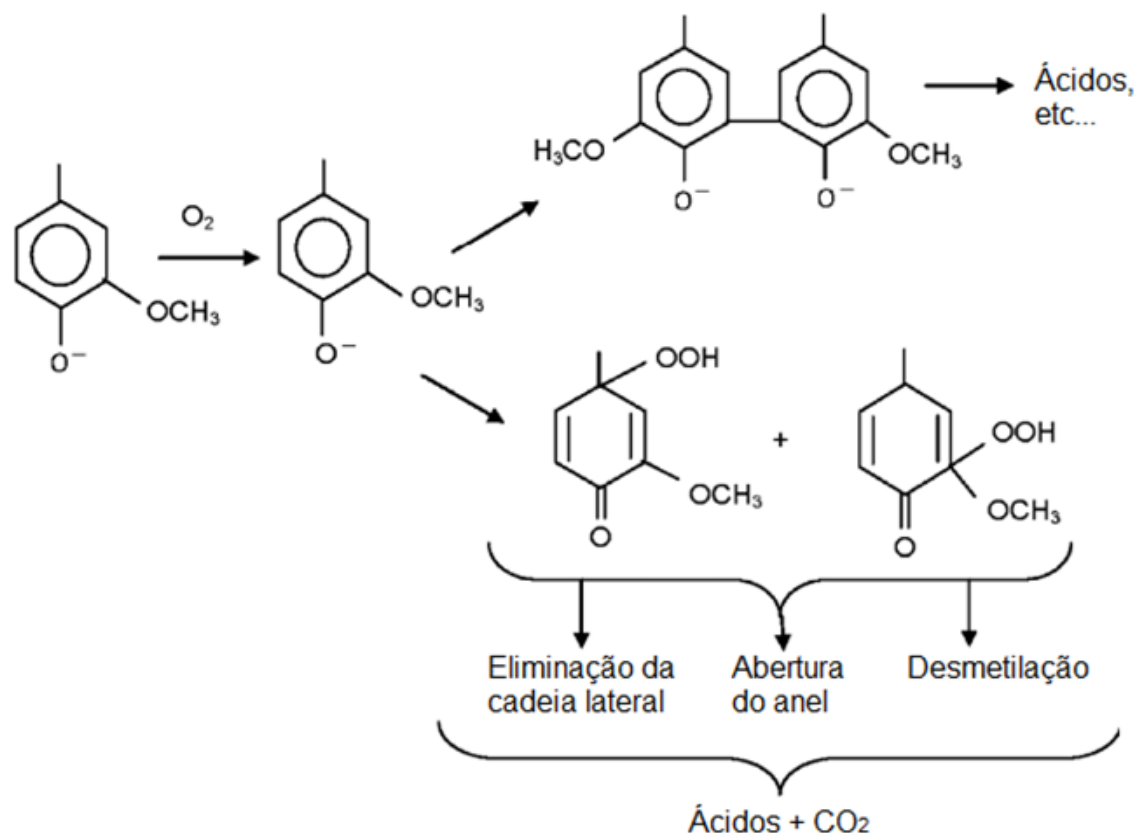
Figura 8 - Sistema de deslignificação com oxigênio em processo pré-branqueamento



Fonte: Adaptado de Bajpai (2018).

Os grupos fenólicos presentes na lignina residual, em condições alcalinas, formam íons de fenolato. Estes íons reagem com o oxigênio formando radicais fenoxil (BAJPAI, 2012). Reações entre o oxigênio e os grupos fenólicos podem ser observadas da Figura 9.

Figura 9 - Algumas reações entre o oxigênio e estruturas fenólicas da lignina



Fonte: Bajpai (2018).

O ozônio também pode ser utilizado para a deslignificação da celulose, oxidando ainda mais a lignina, entretanto, por ser pouco seletivo e altamente reativo, pode acabar degradando muito as fibras celulósicas. Desta forma a aplicação de ozônio para deslignificação deve ser feita com mais cautela do que a utilização de oxigênio (MCDONOUGH, 2004).

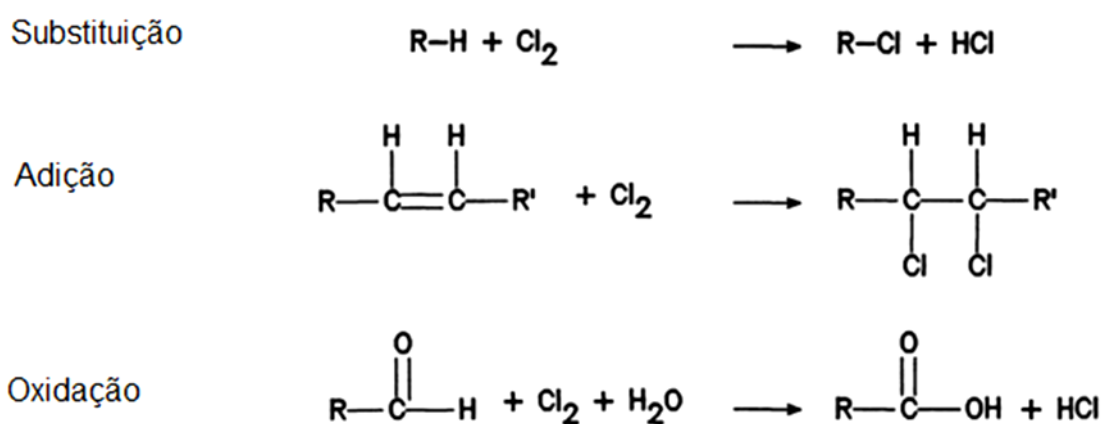
2.2.4.2 Estágios de branqueamento

O branqueamento, de acordo com Young, Tillman e Kundrot (2003), é baseado em três tipos gerais de agentes: agentes clorados, agentes oxidantes e agentes redutores. Suas utilizações variam de acordo com a polpa que se deseja obter e o nível de impurezas inicial. Os estágios de branqueamento, com diferentes agentes, são referidos na indústria de papel e celulose por letras, onde, por exemplo, o estágio em que se utiliza cloro é conhecido como "C", "D" é a denominação do estágio com

dióxido de cloro, “H” para hipoclorito, “P” para peróxido de hidrogênio e “O” para oxigênio, extrações cáusticas são referidas como “E”.

O estágio “C” normalmente é o primeiro estágio de branqueamento, onde a polpa é tratada com cloro elementar (Cl_2), tanto em fase gasosa, quanto líquida e pH entre 0,5 e 1,5. O cloro não possui uma boa seletividade, desta forma muita fibra pode ser degradada com o seu uso. Sua reação junto a lignina pode ocorrer por substituição, adição ou oxidação. Na reação de substituição, particularmente no anel aromático, átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro, na reação de adição moléculas de cloro substituem ligações duplas de carbono e o processo de oxidação consiste na transformação de porções de lignina em ácido carboxílico (BAJPAI, 2018). As reações descritas podem ser vistas na Figura 10.

Figura 10 - Reações entre o cloro e a os compostos da lignina no branqueamento da celulose

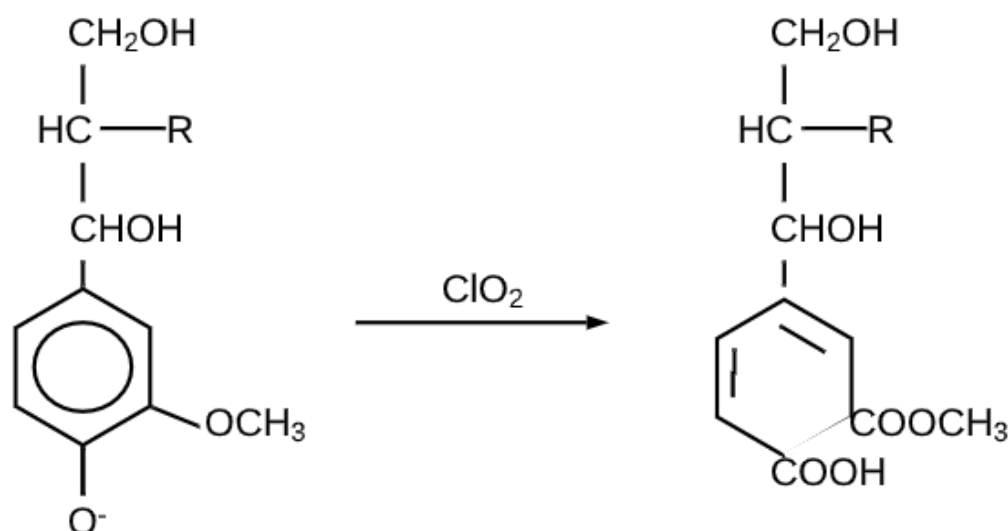


Fonte: Adaptado de Bajpai (2012).

O estágio com hipoclorito (H) é utilizado como uma etapa intermediária no branqueamento da polpa, com o agente podendo ser obtido na própria planta de celulose a partir de cloro e hidróxido de sódio, em sistemas de recuperação. Diferentemente do estágio de cloração (C), em que as reações ocorrem rapidamente, no estágio H a oxidação da lignina pelo hipoclorito ocorre lentamente. A seletividade do hipoclorito é baixa, desta forma, este não é comumente utilizado em estágios mais avançados, para evitar a degradação da celulose, sendo efetivo quando o montante de impurezas ainda é significativo (NAVARRO, 2004).

O branqueamento com dióxido de cloro (estágio D) é empregado em tratamentos finais de branqueamento devido ao seu custo elevado e a alta seletividade que emprega na reação com a lignina, removendo os últimos traços de cromóforos residuais na polpa (HINTZ; LAVAL, 2018). No estágio D a reação é de oxidação, conforme exemplificado na Figura 11.

Figura 11 - Reação de oxidação envolvendo o dióxido de cloro no branqueamento da celulose



Fonte: Adaptado de Bajpai (2018).

O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado como reforço em outros processos de branqueamento e também como uma substância branqueadora única (estágio P). A metodologia de reação é similar à do dióxido de cloro, oxidando as moléculas formadoras da lignina. Em relação ao custo-benefício é utilizado em pequenas proporções, geralmente em estágios finais de branqueamento, para, assim como o dióxido de cloro, remover os compostos cromóforos residuais (ANDRADE; COLODETTE, 2010).

O oxigênio, além de ser usado em deslignificação, pode ser também um agente de branqueamento (estágio O), reagindo de maneira semelhante ao processo de deslignificação. Suas maiores vantagens são o baixo custo e a não formação de organoclorados, importante virtude em termos ambientais (MCDONOUGH, 2004).

A extração alcalina (estágio E) consiste na remoção por solubilização dos materiais degradados por oxidação no processo de branqueamento. Uma solução cáustica (NaOH) reage, deslocando o cloro dos compostos formando uma solução com lignina e cloreto de sódio, que é enviada para o sistema de recuperação para produção de energia. O estágio E é posto entre estágios de branqueamento, removendo contaminações e ampliando o ataque dos agentes branqueadores (HINTZ; LAWAL, 2018; BAJPAI, 2018).

O branqueamento é realizado em sequências cuidadosamente balanceadas de tratamentos. Polpas de coníferas provenientes do processo *Kraft* são altamente difíceis de branquear e obter altos níveis de pureza, sendo necessários de cinco a sete estágios para alcançar o nível desejado. Polpas de folhosas possuem um grau intermediário de dificuldade de branqueamento (YOUNG; TILLMAN; KUNDROT, 2003).

Os processos com múltiplos estágios são definidos por sequências de letras. Os mais comuns são CEH (cloro, extração e hipoclorito), CEHD e CEHHD, que obtêm purezas entre 84 e 86% (CEH) até purezas de 92% (CEHHD). A Tabela 2 mostra condições padrões utilizadas em vários estágios de branqueamento (BAJPAI, 2018).

Tabela 2 – Condições normalmente utilizadas em vários estágios de branqueamento

Condição	Estágios					
	C	E	H	D	P	O
Adição Química (%)	3 – 8	2 – 3	2	0,4 – 0,8	1 – 2	2 – 3*
Consistência (%)**	3 – 4	10 – 18	4 – 18	10 – 12	10	20 – 30
pH	0,5 – 1,5	11 – 12	8 – 10	3,5 – 6	8 – 10	10 – 12
Temperatura (°C)	20 – 30	50 – 95	35 – 45	60 – 80	60 – 70	90 – 110
Tempo (h)	0,3 – 1,5	0,75 – 1,5	1 – 5	3 – 5	2 – 4	0,3 – 1,0

*0,4 – 0,8 MPa

**razão entre o peso de massa de fibra seca pelo peso total da polpa em meio aquoso

Fonte: Adaptado de Bajpai (2018)

O processo convencional de branqueamento gera efluentes tóxicos ao meio, como os organoclorados. Desta maneira são desenvolvidas técnicas de branqueamento livres de cloro (TCF – *Total Chlorine Free*), que utilizam materiais como ozônio e peróxido de hidrogênio como agentes branqueadores (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

Há ainda estágios denominados como estágios X, que utilizam enzimas para a degradação dos resíduos cromóforos. A utilização de enzimas, assim como os demais estágios, é dependente do conteúdo residual de lignina, do nível de alvura esperado e do número de estágios planejado. O maior benefício do tratamento com enzimas é a redução de químicos, em especial os clorados, envolvidos no branqueamento, promovendo uma potencial economia de reagentes e um claro benefício ao meio ambiente (BAJPAI, 2018).

A polpa, após passar pelos estágios de branqueamento, atingindo a alvura programada, pode ser comercializada úmida ou então passar por processos de secagem e corte, que lhe darão suas características finais.

2.3 Número *Kappa*

A modelagem do que ocorre dentro do digestor, durante o cozimento contínuo, apresenta-se como grande desafio. Os eventos físicos e químicos, misturas de fenômenos de transporte e reações químicas complexas, a coexistência das três fases no digestor, sistemas pressurizados, longos períodos de residência, não linearidade e a interação entre as variáveis tornam o controle de processo complicado. A principal referência utilizada para o controle do processo dentro do digestor chama-se número *Kappa* (CORREIA, 2016).

Kappa é um método indireto de determinação da lignina, baseado na reação de íons permanganato com a lignina. O número *Kappa* é determinado pelo consumo de permanganato de potássio pela polpa, em determinado tempo, sob determinada temperatura. Valores elevados de *Kappa* indicam forte presença de lignina na polpa, já valores baixos indicam alto grau de pureza, obtido ao final do branqueamento (BAJPAI, 2018).

O *Kappa* é o índice mais importante no acompanhamento do cozimento da madeira. Seu valor determina os processos subsequentes do tratamento da polpa. O valor de *Kappa* tem impacto direto sobre a produção, os custos, o meio ambiente e a qualidade da celulose (CORREIA, 2016).

O número *Kappa* é muito utilizado para estudos de eficiência de um processo. Ele também torna possíveis previsões do processo e produto final. Carvalho, Silva e Colodette (2015) avaliaram a influência do número *Kappa* obtido em polpa *Kraft* de eucalipto como método para predição da branqueabilidade da polpa. Neste trabalho realizaram vários ensaios com diferentes composições de madeira (variação de espécies de eucalipto), diferentes procedimentos de branqueamento e diferentes condições operacionais. Ao fim dos ensaios puderam observar que a razão entre o índice de absorção de luz e o valor do número *Kappa* corrigido, descontando-se a contribuição dos ácidos hexenurônicos, é um bom indicador da branqueabilidade da polpa de celulose.

Gomes et al. (2015) observaram a eficiência de uma etapa de extração de xilanas a partir do número *Kappa*, uma vez que este interage com o ácido hexenurônico, intimamente ligado às xilanas. Um menor número *Kappa* determinou um menor volume de cloro ativo na etapa de branqueamento, pois a dosagem deste está ligada ao teor de *Kappa* na polpa. Desta forma concluíram que ao retirar as xilanas ocorre uma redução no uso de cloro ativo no branqueamento.

Gomide et al. (2005) utilizaram o número *Kappa* para avaliar a qualidade de clones de eucalipto utilizados no Brasil. Através do cozimento da madeira de amostras de diferentes clones de eucalipto puderam observar as diferentes quantidades de álcali necessárias no cozimento para que o número *Kappa* das polpas fosse próximo ao encontrado em um processo real. Desta forma, com estes resultados, puderam determinar a qualidade dos clones de eucalipto, verificando quais clones necessitam de mais álcali em seu cozimento.

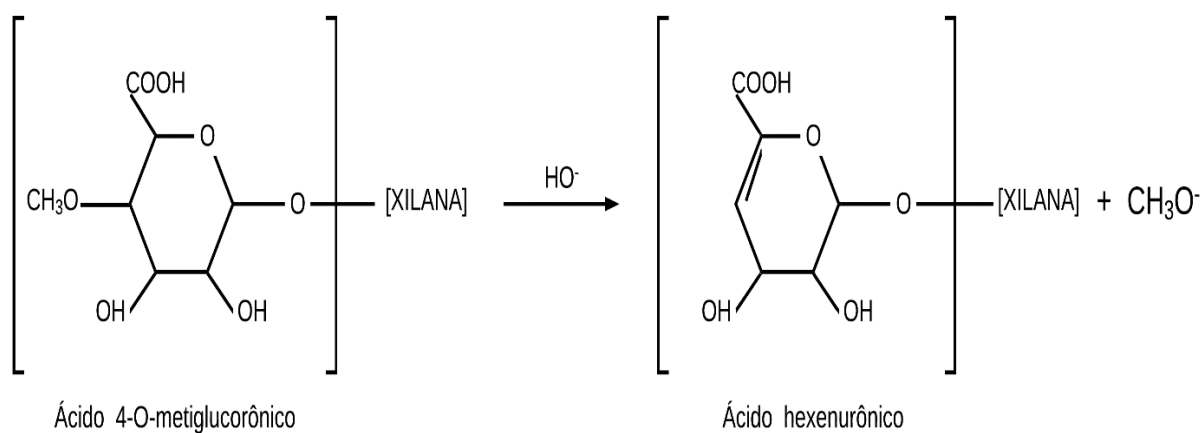
2.4 Ácido Hexenurônico

A xilana é o tipo de hemicelulose mais abundante da natureza. Nas folhosas, como o eucalipto, ela é formada por ligações entre ácido 4-O-metilglucorônico e xilose.

As folhosas são ricas em xilanas, com teores que se aproximam da hemicelulose total (MANSINI, 2017).

A formação dos ácidos hexenurônicos se dá pela modificação do ácido 4-O-metilglucorônico. A reação de modificação do ácido 4-O-metilglucorônico esta apresentada na Figura 12.

Figura 12 – Reação de modificação do ácido 4-O-metilglucorônico



Fonte: Adaptado de Correia (2016).

Grupos de ácido hexenurônico (HexAs) na polpa implicam em um aumento do número *Kappa*, causado pela reação entre o permanganato e a ligação dupla carbono-carbono nele presente. Como o *Kappa* é usado na avaliação das etapas de cozimento e na construção das etapas de branqueamento, a presença de HexAs afeta o resultado das análises, levando a leituras errôneas do montante de lignina residual na polpa e da efetividade dos processos utilizados na sua remoção (BAJPAI, 2018).

A presença de ácido hexenurônico no cozimento pode proteger as xilanas contra o processo de despolimerização terminal. Desta forma, evitando a dissolução das xilanas, é importante para a preservação do rendimento na etapa alcalina. Os ácidos hexenurônicos não são desejáveis no branqueamento, pois além de reagirem com os agentes branqueadores, diminuindo sua efetividade e aumentando sua demanda, aumentam a capacidade de quelação de metais presentes, causando a reversão da alvura da celulose branqueada (VENTORIM et al. 2009).

Cadena, Vidal e Torres (2010) observaram que a presença de ácido hexenurônico em uma polpa celulósica branqueada através do método *TFC* foi

responsável por 69% da reversão da alvura em um processo de aceleração do envelhecimento da polpa. Desta maneira concluíram que a remoção dos HexAs contribui para a estabilidade da alvura, reduzindo a formação de cromóforos ao longo do tempo.

Costa e Colodette (2007) concluíram que grande parte da fração do número *Kappa* na celulose *Kraft* de eucalipto é formada pela presença de ácido hexenurônico. Também observaram que em um estágio de branqueamento com dióxido de cloro os HexAs reagem mais facilmente do que a lignina, consumindo grande parte do agente de branqueamento.

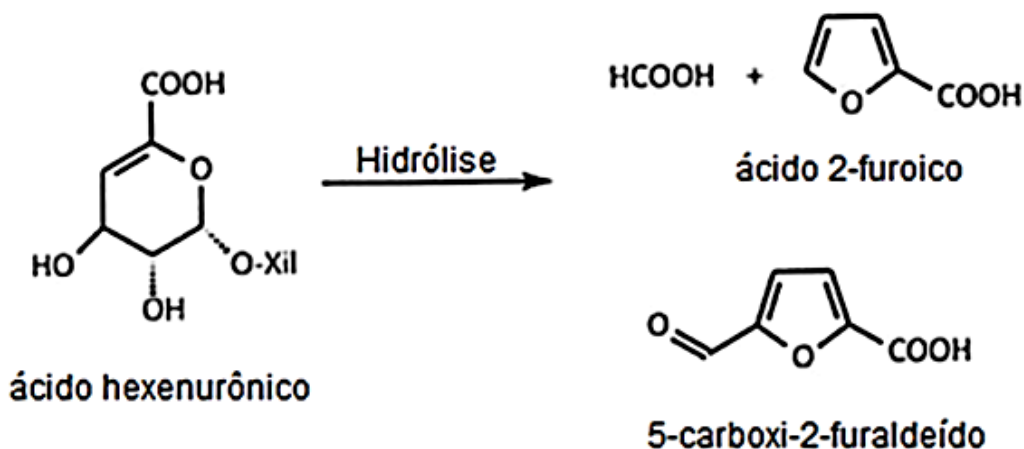
Chakar et al. (2000) observaram que cerca de 35 a 55% do *Kappa* observado em polpa marrom de celulose de *angiospermas*, obtida pelo processo *Kraft*, é constituído pela presença de grupos HexAs. Nas *gimnospermas* esta contribuição é significativamente menor, demonstrando que este é um fator mais frequente em indústrias que obtém sua polpa de madeiras como o eucalipto.

Tendo em vista os problemas causados pelo ácido hexenurônico, especialmente no branqueamento da celulose de eucalipto, sua remoção é muito importante. Os HexAs podem ser removidos tanto nas etapas de branqueamento em condições ácidas, quanto em tratamentos ácidos a alta pressão, sem produtos químicos de branqueamento. A ligação dupla carbono-carbono mostra-se reativa com a maioria dos agentes de branqueamento, como cloro, dióxido de cloro, ozônio e perácidos, mas não reage com oxigênio e peróxido de hidrogênio. O método de remoção mais comum dos HexAs é o tratamento com ácido, conhecido como estágio ácido (BAJPAI, 2012).

2.4.1 Estágio ácido

De acordo com Vuorinen et al. (1996) o estágio ácido baseia-se no processo de hidrólise ácida, ação que transforma os grupos de ácido hexenurônico em derivados do furano, como o ácido 2- furóico (aproximadamente 90% dos produtos) e 5-carboxi-2-furaldeído (aproximadamente 10% dos produtos), que são solúveis em água e possuem fácil remoção por lavagem e depuração. O mecanismo de degradação do ácido hexenurônico pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 - Mecanismo de degradação do ácido hexenurônico por hidrólise ácida



Fonte: Adaptado de Vuorinen et al. (1996).

Em escala industrial realiza-se o estágio ácido em um pH entre 3,0 e 4,0, temperaturas entre 85 e 100 °C e tempos de retenção da polpa de até 4 h. O controle do pH geralmente é realizado através do acréscimo de um ácido e o controle da temperatura através da adição de vapor d'água. A velocidade da hidrólise ácida aumenta com o aumento das condições ácidas, porém observa-se que ao alcançar um pH 3,0 este aumento é cessado, atingindo a velocidade máxima de reação (VUORINEN et al., 1996).

Ventorim et al. (2009) simularam quatro diferentes sequências de branqueamento, com diferentes configurações de estágios, e a presença ou não de estágio ácido pré-branqueamento. O estágio ácido foi simulado com um pH de 3,5, temperatura de 95°C, consistência de polpa de 10% e tempo de retenção de 120 min. Entre os resultados mais significativos encontrados estão a economia de 23% no consumo de dióxido de cloro no estágio D ao utilizar-se um estágio ácido pré-branqueamento. O efeito negativo mais notável foi um aumento de viscosidade na polpa de até 13,6% com a utilização de estágio ácido.

Furtado, Evtugin e Gomes (2001) investigaram o efeito de um estágio ácido em polpa branqueada com o método ECF (*Elemental Chlorine Free*) analisando o rendimento, a resistência mecânica e o consumo de agentes de branqueamento após a aplicação de estágio ácido. Através deste estágio puderam observar uma redução de 3,1 no número *Kappa* da polpa e uma diminuição no cloro ativo de branqueamento de 5,5 kg/ton. Este estágio foi simulado com pH de 2,5 e temperaturas variando de 90 a 95 °C, com um tempo de retenção de 120 minutos.

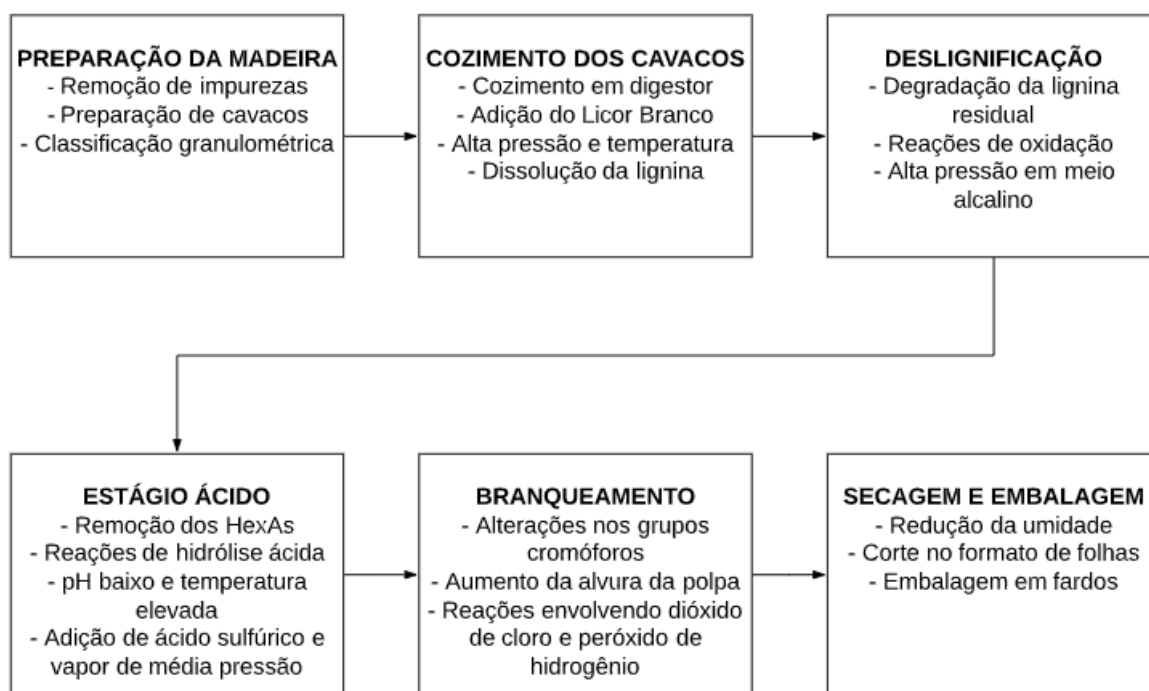
Bajpai et al. (2005) apontam a influência do pH no estágio ácido, ao estudar os efeitos deste em diferentes sequências de branqueamento, como forma de observar a diminuição dos agentes de branqueamento (cloro e dióxido de cloro) e consequente diminuição de resíduos clorados. Os autores, ao simularem estágios ácidos com pH inicial entre 1,5 e 3,5 em temperatura de 90°C, tempo de retenção de 120 minutos e 10% de consistência da polpa observaram que um valor de pH menor implica em uma maior remoção de HexAs ao final do processo, com ganhos em propriedades ópticas como o brilho da polpa e a diminuição no consumo de reagentes. No entanto, de acordo com Suess (2010) estágios ácidos com pH muito baixo podem danificar as fibras, causando impactos nas suas propriedades físicas, atacando, em especial, a viscosidade da polpa, o que pode acarretar perdas de resistência.

Peixoto, Colodette e Silva (2002) apresentam um estudo de caso observado em uma indústria produtora de celulose brasileira. Com a implementação de um estágio ácido após a deslignificação com oxigênio observou-se uma queda de teor de ácido hexenurônico de 59%, com um decréscimo no número *Kappa* de 4,3. Observou-se uma significativa diminuição no consumo de reagentes no branqueamento, mostrando a grande importância econômica desta etapa. Os autores ainda observaram que a utilização de uma grande quantidade de ácido sulfúrico para redução do pH na polpa danifica as fibras, incidindo sobre a perda da viscosidade e consequente perda de qualidade mecânica. Para o estudo reduziram o pH de duas formas distintas: utilizando o filtrado do estágio ácido em combinação com ácido sulfúrico (circuito fechado) e utilizando apenas ácido sulfúrico (circuito aberto). Desta maneira observaram uma considerável queda de densidade no circuito aberto, além da maior produção de efluentes causadas pelo não aproveitamento do filtrado ácido.

3 METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido em uma indústria de celulose e papel que tem atuação em oito países da América Latina, como Brasil, Peru, Uruguai, Colômbia, México, Equador, Argentina e Chile. A unidade localizada em Guaíba, no Rio Grande do Sul, foco do trabalho, atua na produção de celulose branqueada a partir de fibras curtas de eucalipto. A Figura 14 apresenta um fluxograma das principais etapas envolvidas na produção da celulose branqueada e suas características.

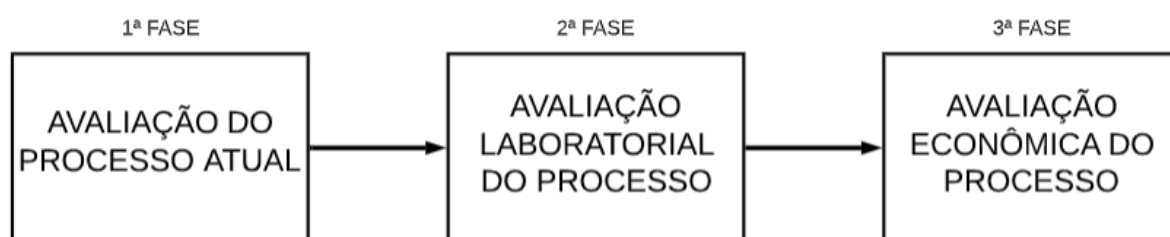
Figura 14 - Fluxograma da planta industrial de celulose e suas características



Fonte: Do autor (2019).

O foco deste trabalho foi na etapa de acidificação pré-branqueamento. Foram avaliadas as características do processo atual, condições ótimas de funcionamento e as consequências econômicas geradas por este processo. Na Figura 15 observa-se a metodologia utilizada para avaliar a etapa de estágio ácido existente.

Figura 15 - Metodologia utilizada para avaliar o estágio ácido da empresa, avaliando condições ótimas de operação e consequências econômicas do processo



Fonte: Do autor (2019).

3.1 Avaliação do processo atual

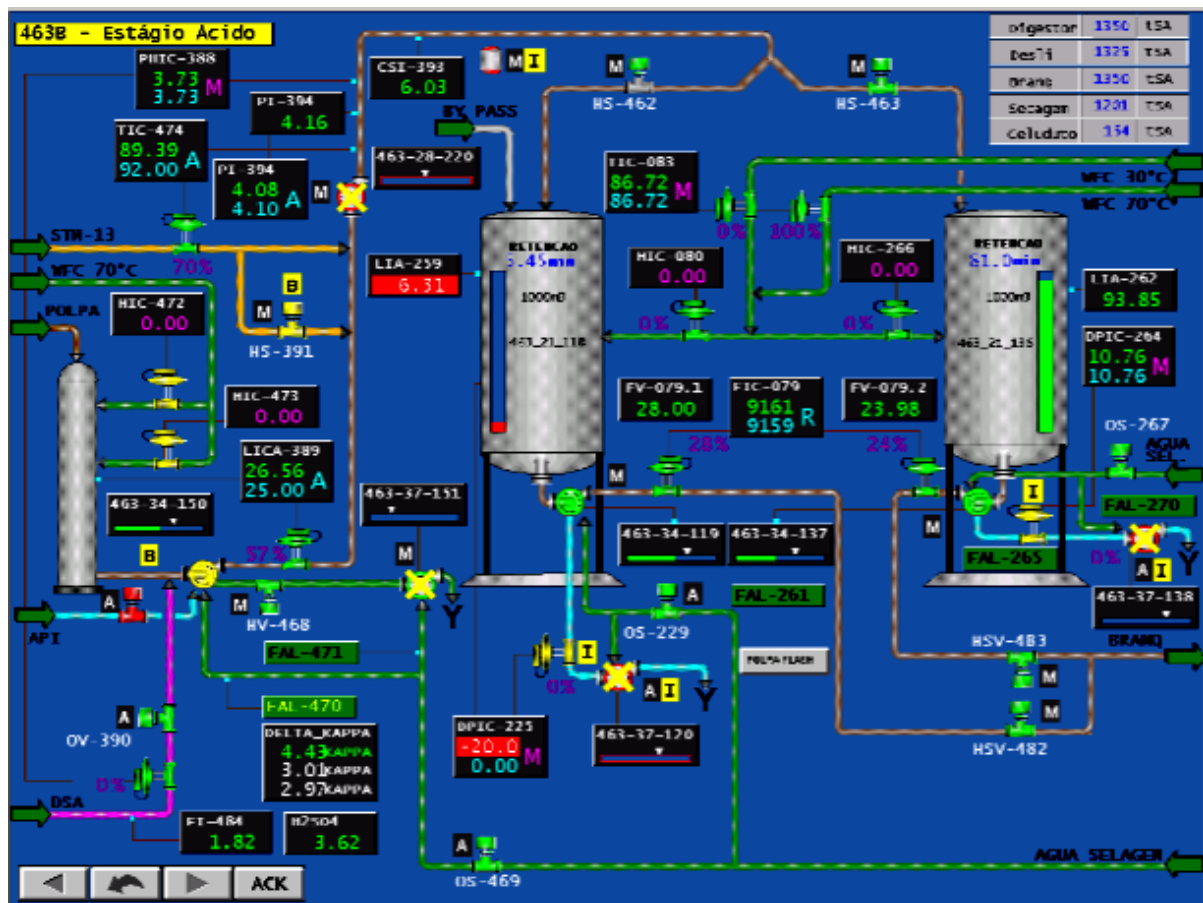
A acidificação da polpa é realizada através de ácido sulfúrico, com concentração de 98%, através de bombeamento para a saída da designificação. O aquecimento é realizado pela adição de vapor de média pressão, obtido nas caldeiras, controlado por uma válvula de controle, com distribuição do vapor em quatro pontos de adição. A temperatura da polpa é homogeneizada através da ação de um misturador de alto cisalhamento.

Para que a hidrólise dos ácidos hexenurônicos ocorra de maneira eficiente, e haja uma diminuição significativa no número *Kappa* o estágio ácido opera sob determinadas condições de pH e temperatura. O tempo de retenção da polpa na torre de estocagem deve ser o maior possível para obter ganhos de produção no branqueamento. Assim recomenda-se operar com nível médio em torno de 80% do volume da torre.

A empresa possui um software de acompanhamento em tempo real de seus processos, com uma vasta gama de variáveis. Os dados coletados tanto pelo software quanto pelas análises em laboratório são armazenados em um banco de dados, de

onde valores como o número *Kappa* de entrada e saída, o pH do estágio (quantidade de ácido sulfúrico), a temperatura utilizada (quantidade de vapor) e o tempo de retenção podem ser analisadas. A tela de acompanhamento do estágio ácido pode ser observada na Figura 16.

Figura 16 – Tela do software de controle de processos da empresa para acompanhamento do estágio ácido



Fonte: Do autor (2019).

Desta forma, a primeira etapa para a execução deste estudo consistiu na avaliação das variáveis do processo ao longo dos meses de setembro e outubro de 2019. Foram observados os parâmetros operacionais utilizados no estágio ácido (pH, temperatura, tempo de retenção e consistência da polpa) diariamente ao longo do período. Além dos parâmetros médios de operação também se estudou a eficiência do processo, relacionando os valores de *Kappa* antes e após o estágio ácido. Outras variáveis coletadas no período foram as cargas de ácido sulfúrico no estágio ácido e de dióxido de cloro no estágio de branqueamento posterior (estágio D0).

3.2 Avaliação laboratorial do processo

A avaliação laboratorial do processo consistiu em executar, em diferentes condições de operação, os procedimentos realizados no estágio ácido em escala reduzida. Para esta etapa foram coletadas duas amostras de polpa celulósica na saída do filtro CBII, localizado após a deslignificação com oxigênio, conforme visualizado na Figura 17.

Figura 17 – Local de coleta das amostras utilizadas nas simulações de processo realizadas



Fonte: Do autor (2019).

A consistência de cada amostra inicial, assim como das amostras das simulações realizadas, foi avaliada através da norma ABNT NBR ISO 638/2010, os números *Kappa* através da norma ABNT NBR ISO 302/2018 e os teores de ácido hexenurônico através da norma TAPPI T-282 om-13. A Equação 1, que baseou-se na norma ABNT NBR ISO 638/2010 foi utilizada para encontrar a quantidade de água deionizada necessária para acondicionar as amostras na consistência desejada, onde V_A é o volume de solvente (mL), m é a massa de polpa inicial (g), C_1 é a consistência inicial da polpa, C_2 a consistência desejada e ρ a massa específica do solvente (g/mL).

$$V_A = \left\{ \left[\left(m \cdot \frac{C_1}{100} \right) \cdot \left(\frac{100 - C_2}{C_2} \right) \right] - m \cdot \left(\frac{100 - C_1}{100} \right) \right\} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

O sistema de simulação utilizado para avaliar o estágio ácido em laboratório foi constituído de béqueres de 600 mL de borosilicato em que as amostras foram acondicionadas, cobertos com vidro relógio de 120 mm e uma estufa para elevação até a temperatura desejada, como observado na Figura 18. A perda de umidade nas polpas foi avaliada durante os experimentos, não sendo observada uma perda considerável durante as simulações, mostrando-se um processo de simulação confiável para trabalhar-se em pequena escala, em que não necessita-se de um misturador para homogeneização da temperatura.

Figura 18 – Sistema de simulação do estágio ácido utilizado em laboratório para os experimentos realizados



Fonte: Do autor (2019).

Inicialmente foi realizada, com a primeira amostra coletada, a simulação do estágio ácido visando obter o pH ideal do processo sob as condições de temperatura

e tempo de retenção encontradas na avaliação do processo atual. A simulação seguiu os seguintes passos:

1. Coleta da amostra bruta, determinações iniciais de HexAs, número *Kappa* e consistência.
2. Acondicionamento das amostras no sistema de simulação em duplicata a partir da amostra bruta, com massa suficiente para realizar as simulações e análises posteriores, alterando a consistência a partir da Equação 1.
3. Titulação com ácido sulfúrico 1M, em conjunto com agitação manual e verificação do pH em diferentes pontos da amostra (a partir de pHmetro Metrohm modelo 827), criando duplicatas com valores de pH de 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5.
4. Simulação do estágio ácido, com temperatura e tempo constantes definidos pela avaliação do processo atual.
5. Determinação final de HexAs e número *Kappa* de cada amostra, comparações com trabalhos existentes e obtenção do pH ideal nas condições avaliadas.

Com a obtenção do valor de pH ideal foi realizada uma segunda simulação, na qual o pH manteve-se constante e a temperatura e o tempo de retenção variaram. A segunda simulação seguiu os seguintes passos:

1. Coleta da amostra bruta, determinações iniciais de HexAs, número *Kappa* e consistência.
2. Acondicionamento das amostras no sistema de simulação em duplicata a partir da amostra bruta, com massa suficiente para realizar as simulações e análises posteriores, alterando a consistência a partir da Equação 1.
3. Titulação com ácido sulfúrico 1M, em conjunto com agitação manual e verificação do pH em diferentes pontos da amostra (a partir de pHmetro Metrohm modelo 827), criando duplicatas com o valor de pH encontrado na primeira simulação
4. Simulação do estágio ácido, com temperatura e tempo variáveis (85, 95 e 105 °C; 60, 120 e 180 minutos).
5. Determinação final de HexAs e número *Kappa* de cada amostra, comparações com trabalhos existentes e obtenção dos parâmetros ideais de processo. Comparando também os dados reais e os obtidos em laboratório.

3.3 Avaliação econômica do processo

O estudo de viabilidade econômica consistiu na análise financeira dos efeitos causados pelo uso do estágio ácido atual no processo. Para isso foram coletados dados referentes a linha G1 para produção de polpa, o consumo de ácido sulfúrico no estágio ácido e de dióxido de cloro no primeiro estágio de branqueamento (D0) entre os meses de junho e outubro de 2019. Através de dados da literatura observou-se a economia média de dióxido de cloro em D0 proporcionada pela implementação do estágio ácido em etapa anterior e os ganhos financeiros relativos a esta economia de reagentes. Para esta análise foram utilizados os valores despendidos pela empresa na compra de reagentes, presentes na Tabela 3.

Tabela 3 – Valor médio dos reagentes despendidos pela empresa no período em estudo

Tipo de reagente	Valor (R\$/ton.)
Ácido sulfúrico 98% (H_2SO_4)	980
Dióxido de cloro (ClO_2)	2.875

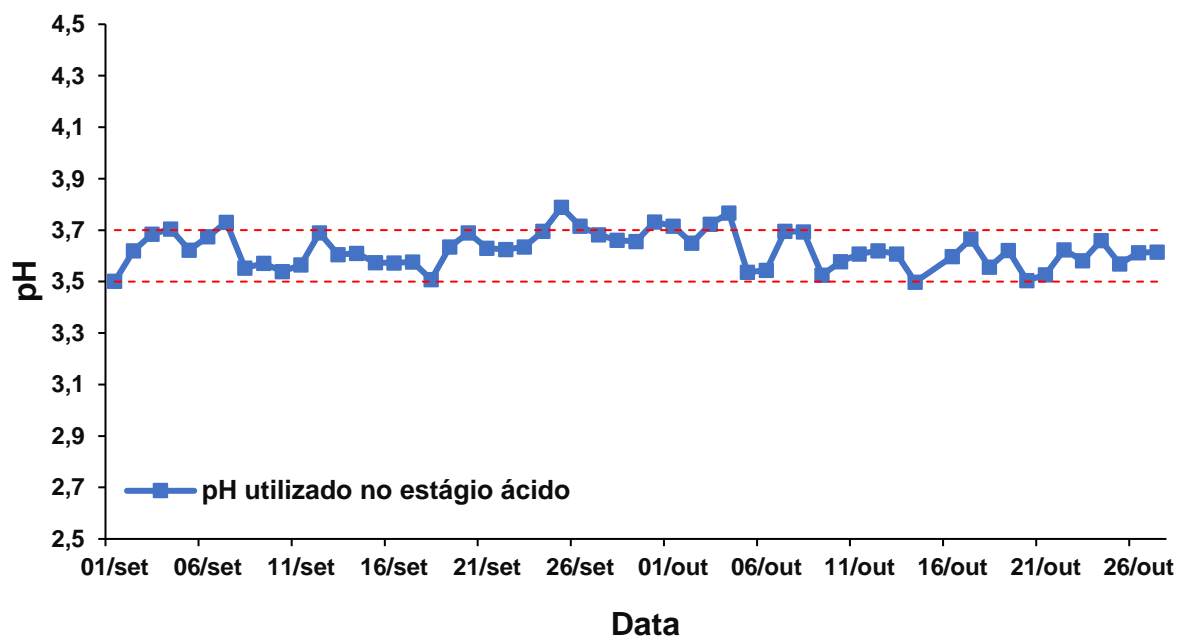
Fonte: Do autor (2019).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do processo atual

Na primeira fase do trabalho foram avaliadas as características de operação do estágio ácido em condições normais (processo estável) na empresa em estudo. Na Figura 19 observa-se a média diária de pH utilizado no estágio ácido durante o período estudado, entre os meses de setembro e outubro de 2019, sob condições normais de operação, onde foram filtrados e excluídos períodos de instabilidade operacional.

Figura 19 – Valores médios de pH utilizado no estágio ácido, em condições normais de operação, no período de 01/09/19 à 27/10/19

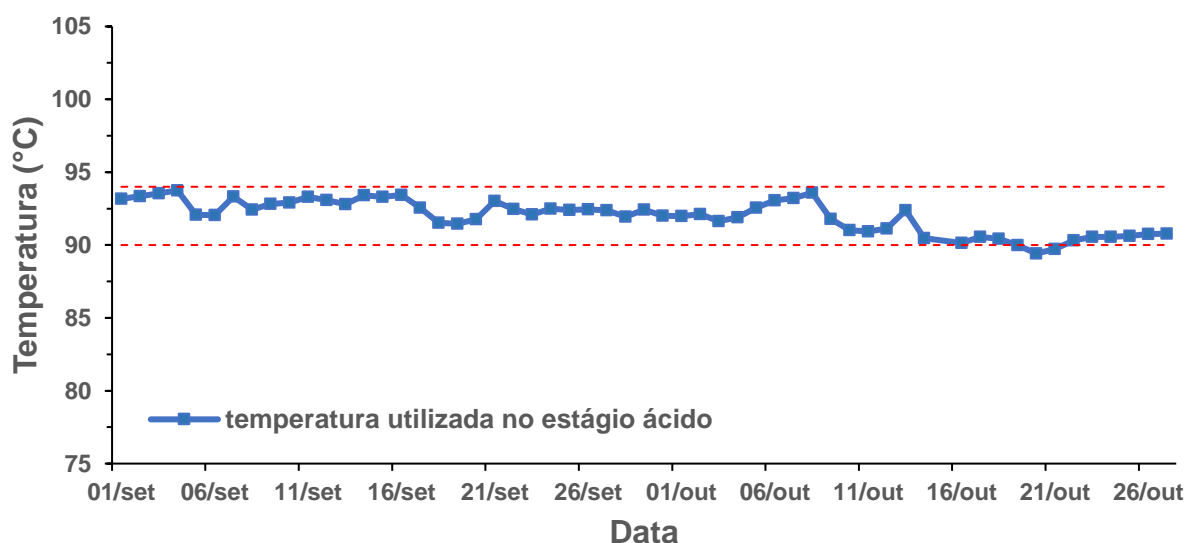


Fonte: Do autor (2019).

Através desta análise inicial observa-se que o pH utilizado no estágio ácido, em condições normais de operação, tende a manter-se entre 3,5 e 3,7, caracterizando essa faixa de valores como parâmetro padrão de processo em condições normais. Os valores obtidos estão acima do citado por Bajpai (2018) como condições ideais para remoção dos HexAs (pH entre 3,0 e 3,5), porém, dentro das condições apontadas por Vuorinen et al. (1996) como normalmente encontradas na indústria, levando-se em conta a preservação das características da polpa. O controle de pH é de extrema importância para a efetividade do estágio ácido, Ventrone (2004), ao simular o estágio ácido em uma temperatura constante de 95°C, consistência de 10%, tempo de retenção entre 15 e 180 min e pH inicial de 3,0 observou que a velocidade da reação de hidrólise dos HexAs é relativamente lenta e, de acordo com Vuorinen et al. (1996), grandemente influenciada pelo pH do meio reacional, tendo valores próximos a 3,0 um considerável aumento na cinética de reação em relação a valores de pH próximos a 4,0. Entretanto, de acordo com Gomes e Colodette (2017), deve-se levar em consideração a degradação das fibras na escolha da faixa de pH, justificando-se operações com pH acima de 3,0 pela preservação da qualidade final do produto.

Em seguida foram observadas as temperaturas de processamento utilizadas no estágio ácido, os valores obtidos estão representados na Figura 20, onde mais uma vez valores em períodos de instabilidade operacional foram excluídos.

Figura 20 - Valores médios de temperatura utilizada no estágio ácido, em condições normais de operação, no período de 01/09/19 à 27/10/19



Fonte: Do autor (2019)

Com estes dados observou-se que a temperatura média de operação tende a manter-se entre 90 e 94°C. Desta forma definiu-se que estes são os valores padrão de temperatura processual, quando operando em condições normais. A faixa de temperatura encontrada está dentro dos valores descritos por Bajpai (2018) como comumente utilizados para a remoção de HexAs industrialmente (85 a 95°C). A temperatura implica grandes alterações na etapa de estágio ácido, onde exerce forte influência na velocidade de reação. De acordo com Ventrone (apud. JIANG, 2004, p. 18) a velocidade da hidrólise dos HexAs aumenta nove vezes com o aumento da temperatura de reação de 80 para 100°C. Suess (2010) afirma que deve-se tomar cuidado com o uso de altas temperaturas na implementação do estágio ácido, onde mesmo com um pH elevado (5,0) há queda no rendimento da polpa e perda de qualidades físico-químicas com a despolimerização. Para evitar a despolimerização da celulose, de acordo com o autor, deve-se manter a temperatura de reação entre 90 e 95°C e o pH acima de 3,0.

Além do pH e da temperatura média de processo, outras condições como a consistência média e o tempo de retenção são muito importantes para a avaliação e simulação do estágio ácido. Na Tabela 4 observam-se as médias destas variáveis operacionais, em condições normais de operação, no intervalo de tempo estudado, onde os valores em períodos de instabilidade operacional foram excluídos.

Tabela 4 – Variáveis operacionais observadas no estágio ácido, em condições normais de operação, entre os dias 01/09/19 e 27/10/19

Variável operacional	Valor médio
Consistência média da polpa (%)	8,50 (± 0,1)
Tempo de retenção médio na torre TE-118 (minutos)	72,0 (± 5,0)
Tempo de retenção médio na torre TE-136 (minutos)	73,0 (± 7,0)

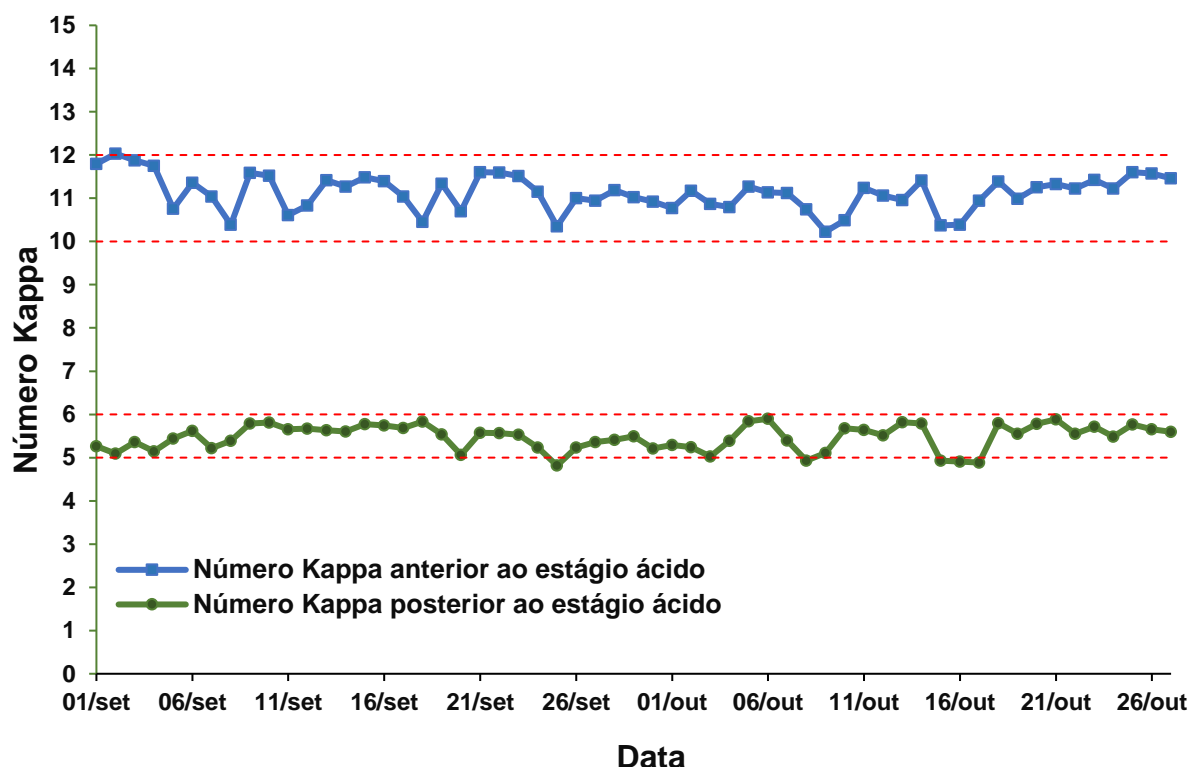
Fonte: Do autor (2019).

Com esta análise verificou-se que a consistência média da polpa no estágio ácido é de, aproximadamente 8,5%, ou seja, em cada 100 kg de polpa úmida têm-se, em média, 8,5 kg de polpa totalmente seca. Em estudos relativos ao estágio ácido onde há simulação, geralmente utiliza-se uma consistência máxima de 10%, isso é observado, por exemplo, nos trabalhos de Gomes e Colodette (2017), Oliveira (2014), Petit-Breuilh, Zaror e Melo (2004), Ventrone (2004) e Eiras (2002). A consistência da polpa deve ser adequada, facilitando a homogeneização do processo.

Observa-se que os tempos de retenção em cada torre de processo mantêm-se, de maneira geral, entre os 65 e 80 minutos. Suess (2010) afirma que tempos superiores a 2 horas de retenção da polpa em uma torre de estágio ácido demandaria a construção de uma enorme estrutura, tornando-se inviável. Além disso o autor relata que, a partir das 2h de reação, não se observam ganhos significativos na remoção dos HexAs, podendo haver efeitos negativos na propriedade da polpa.

Após a avaliação dos parâmetros médios de operação, observou-se o comportamento do número *Kappa* anterior e posteriormente ao estágio ácido. A Figura 21 apresenta os dados coletados no período avaliado, onde também foram excluídos dados de momentos em que o processo operou fora de suas condições ideais.

Figura 21 – Valores médios de *Kappa* antes e após o estágio ácido realizado em condições normais de operação na empresa no período de 01/09/19 à 27/10/19



Fonte: Do autor (2019).

A partir destes dados observa-se que o número *Kappa* após a deslignificação com oxigênio, ocorrida em condições normais de operação, antes do estágio ácido, manteve-se entre 10 e 12, enquanto após o estágio ácido este número fica compreendido entre 5,0 e 6,0, apresentando reduções de *Kappa*, na maior parte dos casos, superiores a 50%. Li e Gellerstedt (1997) explicam a redução de *Kappa* no

estágio ácido como o resultado da reatividade do ácido hexenurônico com o permanganato de potássio, utilizado na determinação do número *Kappa* em polpas celulósicas. Além disso, conforme avaliado por Ventorim (2004), apesar do estágio ácido ter como objetivo principal a remoção dos HexAs observa-se também uma certa remoção de lignina, o que influi diretamente para a redução do número *Kappa*. Reduções de *Kappa* próximas a 50% são, de acordo com Bajpai (2018) a máxima redução geralmente encontrada após o estágio ácido no processamento de polpa proveniente de *angiospermas*, em condições industriais de operação (35 – 50%).

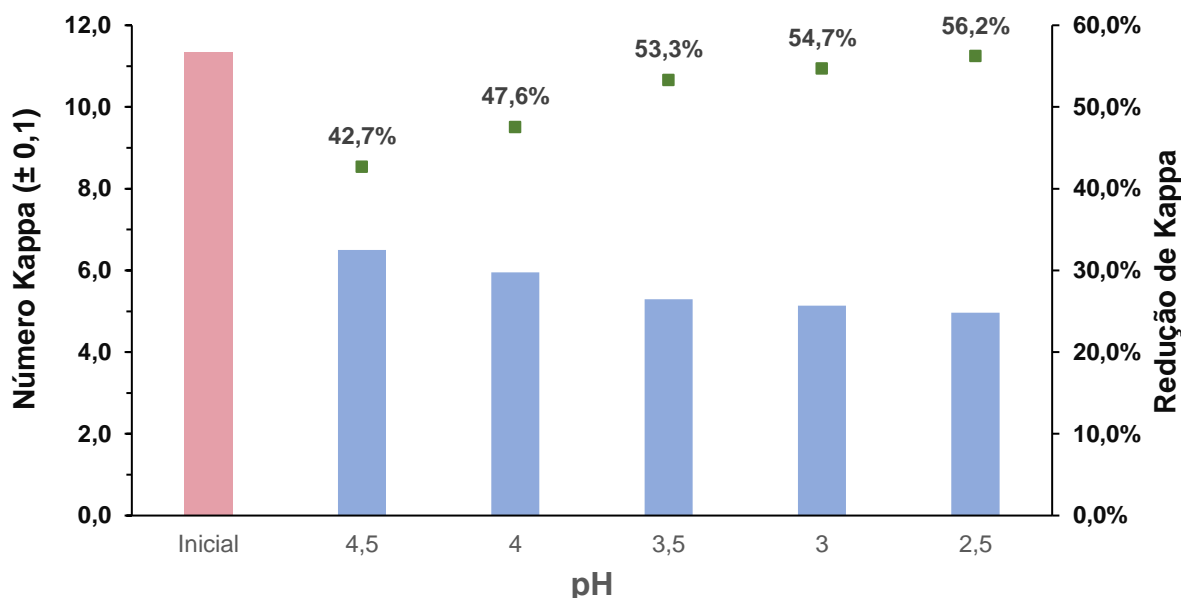
4.2 Avaliação do estágio ótimo de processamento em laboratório

Através de simulações do estágio ácido em laboratório foi possível avaliar a eficiência e levantar dados em relação aos parâmetros ideais de operação no processo. A primeira simulação realizada em laboratório teve como objetivo verificar a melhor faixa de pH para operação do estágio ácido.

Inicialmente determinou-se, através da norma ABNT NBR ISO 638/2010 a consistência da amostra utilizada, que apresentou um valor de 18,6%. Desta forma calculou-se a quantidade de água deionizada necessária para que a polpa atingisse a consistência média encontrada na primeira etapa do trabalho ($8,5\% \pm 0,1\%$). Assim, para a massa inicial de polpa pesada em cada amostra ($60,00\text{ g} \pm 0,05\text{ g}$) foi necessária a adição de aproximadamente $71,3 \pm 0,1\text{ mL}$ de água deionizada.

As amostras, acondicionadas no sistema de simulação proposto, foram submetidas a diferentes níveis de pH entre 2,5 e 4,5. O tempo de retenção no estágio foi a soma dos tempos de retenção médios utilizados no processo real (145 minutos) e a temperatura utilizada também se baseou na temperatura média utilizada no estágio real, que foi de 92°C. A amostra inicial apresentou, através da metodologia proposta pela norma ABNT NBR ISO 302/2018 um valor de número *Kappa* de 11,3, possibilitando-se assim observar a redução causada pelo estágio ácido nas diferentes condições de operação propostas. A Figura 22 apresenta a redução de *Kappa* obtida na simulação com diferentes valores de pH.

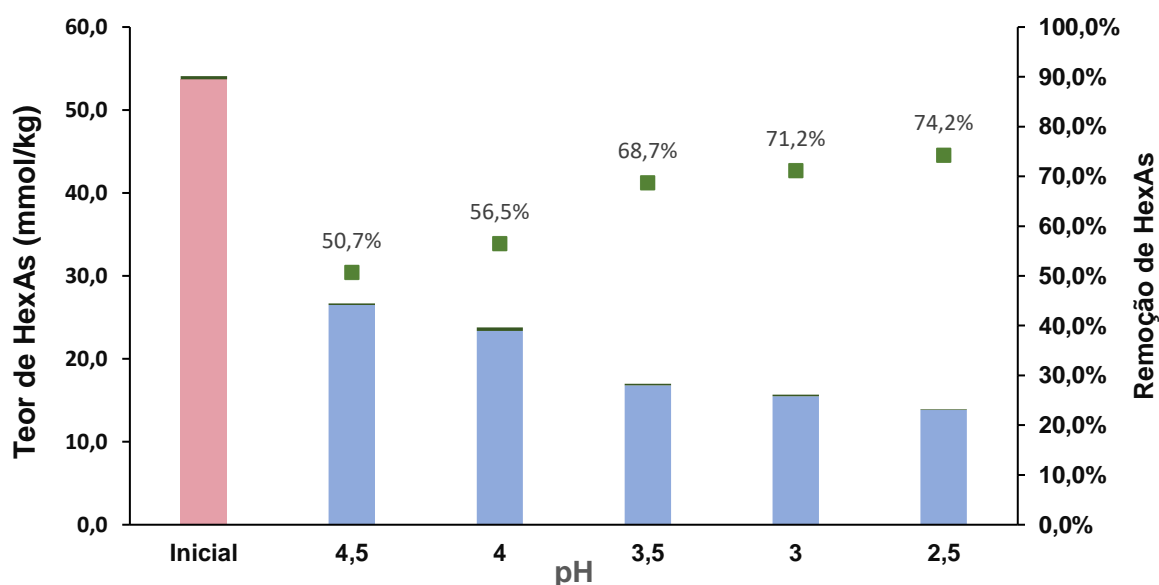
Figura 22 – Representação gráfica das reduções no valor de *Kappa* no estágio ácido com diferentes valores de pH, em tempo e temperatura constantes (145 min e 92 °C)



Fonte: Do autor (2019).

Além do número *Kappa*, o principal indicador de eficiência do estágio ácido é o teor de ácidos hexenurônicos na polpa. Na Figura 23 observa-se a remoção dos HexAs em cada uma das condições simuladas, partindo de um teor inicial de HexAs de 53,7 mmol/kg, encontrado através da norma TAPPI T-282 om-13.

Figura 23 - Representação da remoção dos HexAs no estágio ácido obtida com diferentes valores de pH, em tempo e temperatura constantes (145 min. e 92 °C)



Fonte: Do autor (2019).

Com os resultados obtidos nesta simulação observa-se a grande influência exercida pelo pH neste estágio. O estágio com o menor valor de pH (2,5) obteve os melhores rendimentos na remoção de HexAs e redução do número *Kappa*. Assim como descrito anteriormente percebe-se a forte relação entre o valor de *Kappa* e a quantidade de HexAs na polpa, relativa a reatividade do ácido hexenurônico com o permanganato de potássio, utilizado na determinação do número *Kappa*. Assim como observado por Bajpai et al. (2005) a remoção de HexAs e redução de *Kappa* sofreram grande influência do pH utilizado no estágio, aumentando à medida que o pH utilizado diminuiu. No entanto percebe-se, como descrito por Vuorinen et al. (1996), uma desaceleração de reação quando o pH fica próximo a 3,0.

Gomes e Colodette (2017) buscaram o aperfeiçoamento do estágio ácido mantendo amostras de polpa em um reator/misturador de 3,6 L, com as seguintes condições: pH 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0; temperatura 85, 90 e 95°C; tempo de reação 120 minutos e consistência do estágio em 10%. Os resultados obtidos pelos autores avaliando-se diferentes valores de pH assemelham-se aos encontrados neste trabalho e podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 – Efeito da variação de pH e temperatura em simulação de estágio ácido de trabalho da literatura

Temperatura (°C)	pH	Redução de <i>Kappa</i> (%)	Remoção de HexAs (%)
85	2,5	35,4	44,1
	3,0	35,1	40,2
	3,5	33,0	41,6
	4,0	28,4	31,9
90	2,5	47,4	69,0
	3,0	44,7	65,9
	3,5	41,9	56,4
	4,0	38,4	52,0
95	2,5	53,5	74,6
	3,0	51,2	71,7
	3,5	48,3	67,4
	4,0	39,8	54,4

Fonte: Gomes e Colodette (2017).

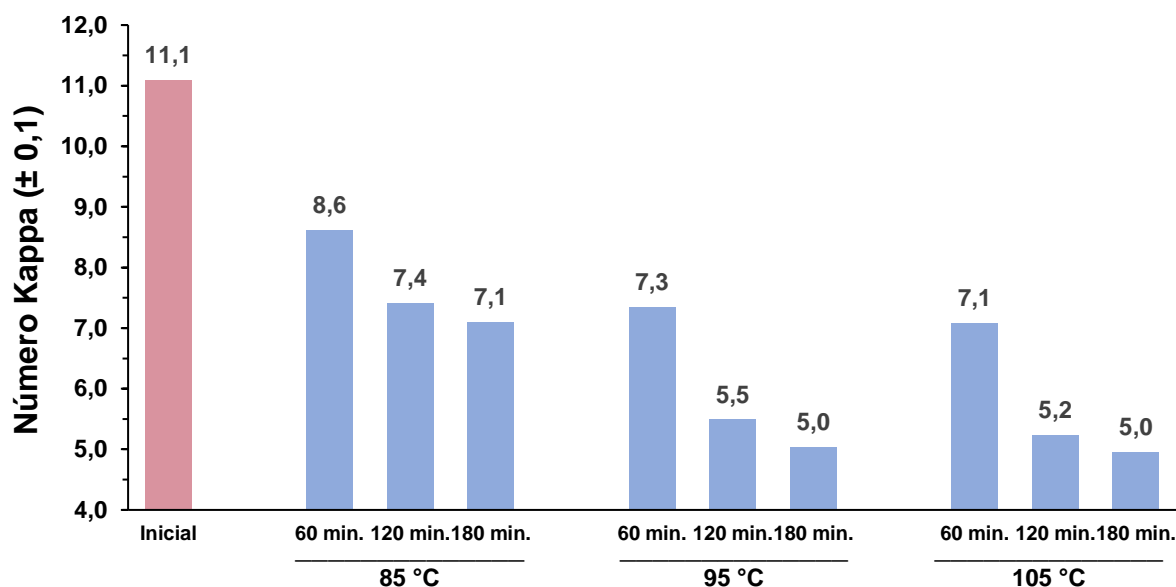
Gomes e Colodette (2017) ainda observaram que diferentes valores de pH e temperatura incidem diretamente sobre a qualidade da polpa, alterando a sua viscosidade. Embora os autores tenham encontrado a maior remoção de HexAs com o menor pH e a temperatura mais elevada observaram que estas condições diminuía muito a viscosidade, tornando estes parâmetros de operação inviáveis.

Suess (2010) cita a queda da viscosidade da polpa como o maior entrave para se operar o estágio ácido com valores de pH menores do que 3,0 devido a sensibilidade da celulose em ambientes de hidrólise ácida. De acordo com Peixoto, Colodette e Silva (2002) a adição de ácido sulfúrico diretamente na polpa é um grande causador de danos na estrutura físico-química das fibras, devendo o seu uso em demasia ser evitado. Silva e Silva (2003) observaram industrialmente que, conduzindo o estágio ácido para uma redução de *Kappa* de 43%, com uma remoção de HexAs de 59% não houve impactos significativos na viscosidade da polpa, isso corrobora a afirmação de Suess (2010) de que a remoção de HexAs deve ser intermediária, visando uma baixa degradação das fibras.

Desta forma, considerando-se os efeitos teóricos causados nas propriedades da polpa por um pH baixo e pela adição em demasia de ácido sulfúrico, e observando-se os rendimentos apresentados na primeira simulação, na qual o estágio ácido em pH de 3,5 apresentou resultados próximos aos obtidos com valores de pH menores, pode-se considerar o valor de 3,5 como pH ideal do processo, avaliando assim a sua eficiência em outras condições de processo.

A amostra coletada para a segunda simulação teve seu teor de massa seca avaliado pela norma ABNT NBR ISO 638/2010, que indicou uma consistência de 18,3%. Com isso, para cada amostra utilizada na simulação, com massa inicial de $60\text{g} \pm 0,05\text{g}$ determinou-se a quantidade de água deionizada a ser adicionada, sendo de aproximadamente $69,2\text{ mL} \pm 0,1\text{ mL}$, alcançando uma consistência de polpa de 8,5%. As amostras foram então submetidas a diferentes temperaturas e tempos de operação, com o pH mantido em $3,5 \pm 0,05$. O efeito da variação de temperatura e tempo de retenção sobre a redução do número *Kappa*, que partiu de um valor na amostra inicial de 11,1 pode ser visto na Figura 24.

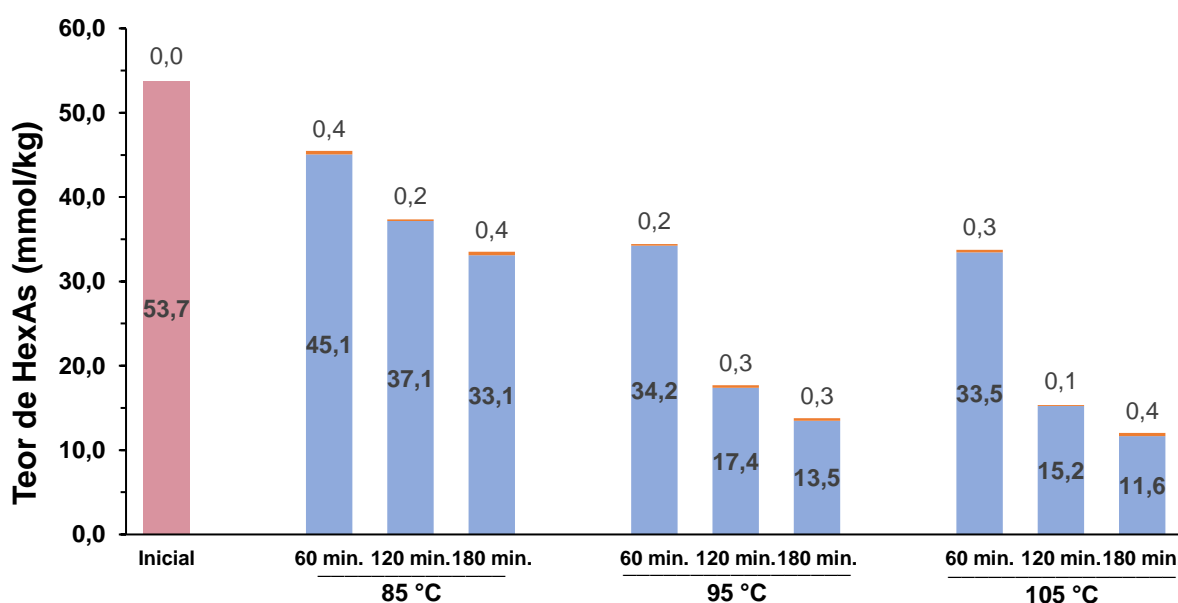
Figura 24 - Representação gráfica dos valores de *Kappa* obtidos no estágio ácido com pH constante (3,5), em tempo e temperatura variáveis



Fonte: Do autor (2019).

Assim como anteriormente, para uma avaliação mais precisa do estágio ácido, que tem como objetivo a remoção dos ácidos hexenurônicos, avaliou-se o teor restante de HexAs na polpa e sua remoção, conforme apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Representação gráfica da quantidade de HexAs restante na polpa após o estágio ácido com pH constante (3,5), em tempo e temperatura variáveis



Fonte: Do autor (2019).

Através da segunda simulação percebeu-se a influência do tempo de retenção e da temperatura sobre o estágio ácido. Ao operar em 85° C o estágio ácido mostrou, mesmo após 3h de simulação, ineficiência na remoção dos HexAs e consequente redução do número *Kappa*, apresentando valores, tanto de remoção de HexAs quanto de redução do número *Kappa* inferiores a 40%. Os melhores resultados de redução foram obtidos com a máxima temperatura e máximo tempo de retenção (105°C e 180 min).

Andrew, Grzeskowiak e Kerr (2009) realizaram um estudo visando a otimização do estágio ácido em clones híbridos de eucalipto sul-africano. Para tal realizaram a polpação e deslignificação da madeira em questão. Com a polpa deslignificada foram realizadas simulações do estágio ácido com pH constante (3,5), consistência de 10%, tempo e temperatura variáveis (60, 120 e 180 min.; 95, 110 e 125 °C). Feito isto realizaram os estudos dos efeitos do estágio nas diferentes condições para o número *Kappa*, o teor de HexAs, o teor de lignina, a viscosidade e o rendimento da polpa. Como resultado observaram a grande influência do tempo e temperatura no estágio ácido. Os HexAs diminuíram à medida que a temperatura e o tempo aumentaram, alcançando, a partir dos 110 °C e 120 minutos, a máxima redução (95%). O teor de lignina na polpa sofreu uma pequena redução em todas as simulações, mantendo-se constante em condições diferentes. O número *Kappa* sofreu uma grande diminuição, ligada principalmente à remoção dos HexAs e, em menor proporção, à remoção da lignina. A viscosidade da polpa apresentou consideráveis perdas em altas temperaturas, sendo 50% maior em 125 °C do que em 95 °C. Além disso o rendimento foi 2% menor na temperatura mais alta em relação a menor temperatura. As condições ideais de processo encontradas pelos autores, que resultaram em boa efetividade do estágio ácido com o mínimo dano causado as propriedades físicas e químicas da polpa foram: pH 3,5; temperatura de 95 °C e tempo de reação de 180 minutos.

Assim como decorrido no trabalho de Andrew, Grzeskowiak e Kerr (2009) um tempo de retenção menor do que 120 minutos se mostrou insatisfatório para a remoção de HexAs e redução do *Kappa* em todas as condições avaliadas. Da mesma forma, um maior tempo de retenção e uma temperatura mais elevada tendem a aumentar a efetividade da remoção dos HexAs, porém, não tão significativamente em tempos maiores do que 120 minutos e temperaturas maiores do que 95 °C.

Petit-Breuilh, Zaror e Melo (2004) utilizaram, para diminuição do pH e geração de hidrólise ácida na polpa, o ácido persulfúrico (H_2SO_5). A simulação realizada com polpa a 10% de consistência, temperaturas de até 110 °C, duração de 1h e diferentes quantidades de ácido mostrou semelhanças com os resultados obtidos no estágio ácido utilizando ácido sulfúrico. Aumentos na temperatura e na quantidade de ácido utilizado (maior pH) melhoraram o desempenho da remoção de HexAs e consequente redução do número *Kappa*, chegando a remoções de HexAs próximas a 100% quando operando em temperaturas superiores a 100 °C. Entretanto as perdas nas propriedades físico-químicas das fibras, assim como ocorre com a utilização de ácido sulfúrico, inviabilizaram processos com temperatura superior aos 100 °C, observando que, mesmo nesta temperatura, uma maior quantidade de ácido é extremamente prejudicial para as propriedades da fibra.

Os efeitos da temperatura e do tempo de retenção nas propriedades da polpa são fatores importantes na escolha dos parâmetros de operação do processo. Suess (2010) no entanto aponta ainda para os possíveis problemas estruturais de um estágio ácido operando com parâmetros inadequados. Para que se opere em temperaturas mais elevadas é necessário o acréscimo de uma quantidade muito alta de vapor d'água que acarreta na dificuldade para realizar uma mistura homogênea, devido a formação de bolhas de vapor. Além disso, tempos de retenção maiores do que duas horas necessitariam de uma estrutura de construção inviável para a contenção de toda a polpa em uma linha industrial de alto fluxo.

Deste modo, observando a importância dos parâmetros de processamento para a estrutura do processo e, como forma de evitar perdas nas propriedades físicas da polpa ocasionadas por temperaturas elevadas, observando a similar efetividade entre os estágios realizados em 95 °C e 105 °C, pode-se considerar que o estágio ácido operando em 95 °C, com um tempo de retenção entre 120 e 180 minutos em pH 3,5 como sendo as condições ideais de processo.

O estágio ácido atualmente utilizado pela empresa, quando em condições normais de operação, tem parâmetros operacionais similares aos definidos por Vuorinen et al. (1996); Gomes e Colodette (2017); Andrew, Grzeskowiak e Kerr (2009); e Suess (2010), além dos dados obtidos nas simulações do presente trabalho como parâmetros ideais. Desta forma pode-se afirmar que, em condições normais de processamento e pensando na efetividade do estágio com o mínimo dano causado as

fibras, o estágio ácido existente já está operando em parâmetros ótimos de funcionamento.

4.3 Avaliação econômica do processo

O estágio posterior ao estágio ácido é o branqueamento D0, processo que utiliza dióxido de cloro buscando o aumento da alvura da polpa ao reagir este reagente com os compostos cromóforos presentes. Os custos e a efetividade deste estágio estão diretamente ligados à efetividade do estágio ácido, uma vez que, de acordo com Vuorinen et al. (2007) a presença de HexAs na polpa celulósica reduz a seletividade de agentes de branqueamento eletrofílicos, como o dióxido de cloro, que tendem a reagir mais rapidamente com os HexAs do que com a própria lignina aromática, principal responsável por compostos cromóforos na polpa.

Para uma avaliação econômica, estudando-se os benefícios da utilização do estágio ácido, observou-se a produção total de polpa branqueada na linha G1, em toneladas secas ao ar (tSA), o consumo total de ácido sulfúrico no estágio ácido e de dióxido de cloro no estágio D0, entre os meses de junho e outubro de 2019, conforme observado na Tabela 6.

Tabela 6 – Produção total de polpa branqueada na linha G1 e consumo total de ácido sulfúrico (estágio ácido) e dióxido de cloro (estágio D0) entre os meses de junho e outubro de 2019.

Mês	Produção de polpa branqueada (tSA)	Consumo de H ₂ SO ₄ (ton)	Consumo de ClO ₂ (ton)
Junho	36.908,9	131,43	425,45
Julho	37.639,5	136,43	382,42
Agosto	38.910,1	160,98	367,70
Setembro	37.570,1	140,71	436,57
Outubro	37.835,5	109,68	380,25
TOTAL	188.834,1	679,23	1992,39

Fonte: Do autor (2019).

Bajpai et al. (2005) obtiveram, em uma simulação de branqueamento de celulose com o estágio ácido instalado anteriormente ao estágio com dióxido de cloro, mesmo sem uma deslignificação com oxigênio em estágio anterior, uma economia de

cerca de 13,7% do dióxido de cloro, observando baixa queda de viscosidade e rendimento. Ventorim et al. (2009) encontraram reduções de dióxido de cloro de 23% em uma sequência de branqueamento semelhante à utilizada na empresa em estudo, em que utiliza-se a deslignificação com oxigênio, seguida de um estágio ácido a quente, um estágio com dióxido de cloro, um estágio com peróxido de hidrogênio + extração e após mais dois estágios com dióxido de cloro (OA_{HT}D(E+P)DD).

Desta forma, observando-se apenas os valores dos reagentes envolvidos e desconsiderando-se custos operacionais, a Tabela 7 apresenta os ganhos econômicos no período de junho a outubro de 2019, baseados numa diminuição teórica de 20% do consumo de dióxido de cloro causada pelo estágio ácido.

Tabela 7 – Redução de custos teórica gerada pelo estágio ácido atualmente empregado na empresa no período de junho a outubro de 2019

Reagente	Custo total com o estágio ácido	Custo teórico total sem o estágio ácido
H ₂ SO ₄	R\$ 665.645,40	-
ClO ₂	R\$ 5.728.121,25	R\$ 6.873.745,50
TOTAL	R\$ 6.393.766,65	R\$ 6.873.745,50

Fonte: Do autor (2019).

Percebe-se que, considerando-se apenas os custos de reagentes, obteve-se um considerável decréscimo de custos teóricos próximo a 500 mil reais em um período de cinco meses, mostrando que o estágio ácido, quando bem ajustado, traz grandes benefícios financeiros para a indústria.

Deste modo, assim como descrito por Oliveira (2014), observa-se como importante vantagem na utilização de um estágio ácido a redução no consumo de reagentes eletrofílicos, com maior valor agregado, refletindo-se nos custos do branqueamento. Ressalta-se a menor produção de organoclorados, de difícil tratamento em efluentes e o aumento da estabilidade das propriedades visuais da polpa. Entre as perdas a serem controladas com a implementação deste sistema estão a degradação das fibras e perdas de rendimento, de forma que, para que o estágio seja viável, deve-se operar de maneira otimizada.

5 CONCLUSÃO

Com relação aos objetivos deste trabalho de conclusão de curso, sobre a avaliação do estágio ácido em uma das linhas produtivas, na etapa de pré-branqueamento de uma indústria de produção de celulose branqueada de eucalipto, foram extraídas as seguintes conclusões:

- O estágio ácido atual utilizado pela empresa, quando em condições normais de operação, tem parâmetros operacionais muito similares aos observados pela simulação em laboratório, indicando assim os parâmetros ótimos de processo.

- Na avaliação do estágio ótimo de operação obtiveram-se resultados satisfatórios, muito próximos aos vistos na literatura. O pH ótimo obtido foi de 3,5 com uma temperatura de 95°C e um tempo de retenção entre 120 e 180 minutos. Observou-se que nestas condições há uma grande efetividade na remoção de HexAs e redução de *Kappa*, com, teoricamente, o mínimo de danos à fibra celulósica.

- Com a avaliação do estágio real pôde-se perceber que o estágio ácido empregado na Linha G1 da empresa tende a operar mantendo-se a uma temperatura de 90 a 94 °C, um pH entre 3,5 e 3,7; consistência de 8,5 %, tempo de retenção total entre 140 e 160 minutos e rendimentos na diminuição do número *Kappa* superiores a 50%. As condições reais do estágio ácido aproximaram-se consideravelmente das condições obtidas experimentalmente, indicando que o estágio proposto está otimizado para a operação em condições normais de processo.

- De acordo com a análise econômica realizada, ao observar-se apenas o consumo dos reagentes, percebe-se uma considerável diminuição de custos com o

emprego do estágio ácido, mostrando-se, além de um grande aliado na redução de resíduos clorados, uma interessante ferramenta na redução de custos.

O trabalho ainda oportunizou o exercício de inúmeros conhecimentos teóricos obtidos ao longo da graduação em Engenharia Química, onde desde o estudo das operações unitárias até as análises instrumentais estudadas foram necessárias para chegar aos resultados obtidos.

De maneira geral, os objetivos do trabalho foram alcançados, observando-se que o processo atual apresenta uma elevada eficiência, operando em condições otimizadas. No campo deste estudo observam-se ainda vários temas que podem ser pesquisados futuramente, que vão desde estudos na flexibilidade do estágio ácido para operar em condições anormais de processo até ações para a diminuição da utilização de ácido sulfúrico, alterando o método de aplicação deste.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 302: Pastas celulósicas — Determinação do número *Kappa***. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 638: Papel, cartão e pasta celulósica - Determinação do teor de massa seca - Método por secagem em estufa**. Rio de Janeiro, 2009.

AGUIAR, A. V.; SOUSA, V. A.; SHIMIZU, J. Y. Cultivo de Pínus. **Sistema de Produção - Embrapa Florestas**, v. 5, ed. 2, Brasília, jun. 2014.

ALVES, É. D.; PINHEIRO, O. S.; COSTA, A. O. S.; JUNIOR, Esly F. C. Estudo do processo de obtenção de celulose *Kraft* com ênfase no forno de cal. **Liberato**, v. 16, n. 26, p. 101-220, Novo Hamburgo, jul. – dez. 2015.

ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L. Influência do último estágio de branqueamento ECF, na branqueabilidade, no refino e nas propriedades da polpa. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 86, p. 135-146, Piracicaba, jun. 2010.

ANDREW, J.; GRZESKOWIAK, V.; KERR, I. Hexenuronic Acid in South African Eucalyptus Hybrid Clones: Optimization of the Acid Hydrolysis (A) Stage. **TAPPI Journal**, v. 8, n. 10, p. 4-11, out. 2009.

ARNOLD, S. V.; CLAPHAM, D.; ABRAHAMSSON, M.. Embryology in conifers. In: CÁNOVAS, Francisco M. **Advances in Botanical Research: Molecular Physiology and Biotechnology of Trees**, v. 89, Londres: Elsevier, 2019. p. 157-184.

BAJPAI, P. K.; BAJPAI, P.; ANAND, A.; SHARMA, N.; MISHRA, O. P. Hexenuronic acids in different pulps and its removal. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PULP PAPER AND CONVERSION INDUSTRY, 7, 2005, Nova Delhi. **Procedimentos...** Nova Delhi, India: Paperex 2005, 2005, p. 393 – 405.

BAJPAI, P. **Biermann's Handbook of Pulp and Paper**, ed. 3, v. 1. Elsevier, 2018.

BAJPAI, P. **Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching**, ed. 2. Oxford, Reino Unido: Elsevier, 2012.

CADENA, E. M.; VIDAL, T.; TORRES, A. L. Influence of the hexenuronic acid content on refining and ageing in eucalyptus *TCF* pulp. **Bioresource Technology**, v. 101, ed. 10, p. 3554-3560, mai. 2010.

CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Estudo da branqueabilidade da polpa *Kraft* de eucalipto. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 185-197, Santa Maria, jan.-mar., 2015.

CHAKAR, F. S.; ALISSON, L.; RAGAUSKAS, A. J.; MCDONOUGH, T. J. Influence of hexenuronic acids on US bleaching operations. **TAPPI Journal**, v. 83, n. 11, p. 62, out. 2000.

CORREIA, F. M. **Métodos estatísticos e redes neurais aplicados a modelos preditivos em digestor contínuo de celulose Kraft de eucalipto**. 2016. 183 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 30 jun. 2016.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. The impact of *Kappa* number composition on eucalyptus *Kraft* pulp bleachability. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 61-71, jan.-mar. 2007.

CREPET, W. L. Origin and Diversification of Angiosperms. **Encyclopedia of Biodiversity**, v. 5 p. 613-627. Nova Iorque, Estados Unidos da América, 2013.
DILLEN, J.R.; DILLÉN, S.; HAMZA, M.F. **Pulp and Paper: Wood Sources**. Elsevier, 2016.

DONALDSON, L.; NANAYAKKARA, B.; HARRINGTON, J. Wood Growth and Development. **Encyclopedia of Applied Plant Sciences**, ed. 2, v. 1, p. 203-210, Elsevier, 2017.

EIRAS, K. M. M. **Otimização do estágio de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura**. 2002. 88f. Tese (mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, fev. 2002.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU R. W.; BULLARD, L. G. **Princípios elementares dos processos químicos**. ed. 4, Rio de Janeiro: LTC, 2016.

FERREIRA, M. A aventura dos eucaliptos. In: Schumacher, Mauro V.; Vieira, Márcio (Orgs.). **Silvicultura do Eucalipto no Brasil**. Santa Maria: Editora UFSM, 2016. p. 11-46.

FURTADO, F. P.; EVTUGIN, D. V.; GOMES, T. M. Effect of the acid stage in ECF bleaching of *Eucalyptus globulus Kraft* pulp bleachability and strength. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2001. **Procedimentos...** Ontario, Canada: Pulp and Paper, v. 102, n. 12, p. 93, 2001.

GAUTO, M.; ROSA, G. Celulose e papel. In:_____. **Química Industrial**. Porto Alegre: Bookman, 2013. p. 193-210.

GOMES V. J.; COLODETTE, J. L. Um novo conceito de branqueamento de polpa *Kraft* de eucalipto com ozônio em média consistência. **Química Nova**, v. 40, n. 1, p. 54 – 59, 2017.

GOMES, V. J.; LONGUE J., D.; COLODETTE, J. L.; RIBEIRO, R. A.; BRAUN, H. Influência do conteúdo de xilanas na branqueabilidade, propriedades higroscópicas, físico-mecânicas e óptica de polpas branqueadas de eucalipto. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 221-226, 2015.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v.29, n.1, Viçosa, jan.- fev. 2005.

HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A.; KOSCHELLA, A. **Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties**. Cham, Suíça: Springer, 2018.

HINTZ, H.L.; LAWAL, S.A. Paper: Pulping and Bleaching. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, Elsevier, 2018.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Sumário Executivo**, 2018. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/digital-sumarioexecutivo-2018.pdf>> Acesso em: 25 abr. 2019.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. The contribution to *Kappa* number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, v. 302, n. 3-4, p. 213 – 218, 1997.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S.; HERNANDEZ, J. A. **Polpa e Papel**, ed. 3, Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013.

MABEE, W. E.; CABRAL, L.; ROY, D. N. Wood: Chemicals. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. Elsevier, 2016.

MANSINI, L. H. A. **Extração de xilana de polpa Kraft branqueada de eucalipto**. 2017. 105 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 21 nov. 2017.

MATOS, S. P. **Operações unitárias**: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos. ed. 1. São Paulo: Érica, 2015.

MCDONOUGH, T. J. Pulping: Bleaching of pulp. **Encyclopedia of Forest Sciences**, p. 910-918, Elsevier, 2004.

NAVARRO, R. M. S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. 2004. 98 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, mar. 2004.

OLIVEIRA, E. A. **Estudo comparativo das sequências A/D(EP)DP e D(EP)DP para branqueamento de polpa de eucalipto**. 2014. 45 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 20 mai. 2014.

PEIXOTO, M. A. L.; COLODETTE, J. L.; SILVA, M. R. A mill experience using acid hot stage in the *Kraft* eucalyptus pulp bleaching: a system closure vision. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE PAPEL, 35, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCTP, 2002.

PETIT-BREUILH, X.; ZAROR, C.; MELO, R. Hexenuronic acid removal from unbleached *Kraft* eucalyptus pulp by Peroxymonosulfuric acid. **Chilean Chemical Society**, v. 49, n. 4, p. 355 – 360, dez. 2004.

POLOWSKI, D. C. **Avaliação de sistemas de lavagem de polpa marrom utilizando simulador de balanço de massa**. 2012. 77 f. Monografia (Especialização) - Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2012.

SANTOS, R. B.; HART, Peter W. Effect of eucalyptus bark contamination during pulping of mixed southern hardwoods. **TAPPI Journal**, v. 15, n. 11, p. 707-715, nov. 2016.

SUESS, H. U. **Pulp bleaching today**. 1 ed. Berlim, Alemanha: De Gruyter, 2010.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **T236: Kappa number of pulp**. Atlanta, Estados Unidos da América. 2013.

TOLENTINO, N. M. C. **Processos químicos industriais: Matérias-primas, técnicas de produção e métodos de controle de corrosão**. Ed. 1. São Paulo: Érica, 2015.

VENTORIM, G. **Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa Kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio**. 2004. 173 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, mar. 2004.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa *Kraft*. **Química Nova**, v.32, n.2, p. 373-377, São Paulo, 2009.

VUORINEN, T.; ADORJAN, I.; JÄÄSKELÄINEN, A.; LEHTIMAA, T. Reactivity of hexenuronic acid in bleaching of eucalyptus *Kraft* pulps. **Finnish National Agency for Technology and Innovation**, Finlândia, mar. 2007.

VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTRÖM, P.; BRUCHERT, J.; TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of *Kraft* pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Procedimentos...** Washington D.C., Estados Unidos da América: TAPPI, 1996.

YOUNG, R. A.; TILLMAN, D. A; KUNDROT, R. Pulp and Paper. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**, ed. 3, p. 249-265, Academic Press, 2003.



UNIVATES

R. Avelino Talini, 171 | Bairro Universitário | Lajeado | RS | Brasil
CEP 95914.014 | Cx. Postal 155 | Fone: (51) 3714.7000
www.univates.br | 0800 7 07 08 09